Université de Strasbourg — Faculté des Sciences

N° d'ordre 85
Série U

THESES

présentées à la

Faculté des Sciences de l'Université de Strasbourg

pour obtenir le

Titre de Docteur de l'Université de Strasbourg

Mention : SCIENCES

par

Louis ANDRES

Ire Thèse :

Contribution à l'étude des Borates Alcalins

IIme Thèse :

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 7 Mai 1931 devant la Commission d'examen :

MM. L. HACKSPILL, Président
G. RIBAUD
A. P. ROLLET } Examinateurs.

STRASBOURG
IMPRIMERIE SPÉCIALE
1931

Université de Strasbourg — Faculté des Sciences

N° d'ordre 85
Série U

THÈSES

présentées à la

Faculté des Sciences de l'Université de Strasbourg

pour obtenir le

Titre de Docteur de l'Université de Strasbourg

Mention : SCIENCES

par

Louis ANDRES

Ire Thèse :

Contribution à l'étude des Borates Alcalins

IIme Thèse :

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 7 Mai 1931 devant la Commission d'examen :

MM. L. HACKSPILL, Président
G. RIBAUD
A. P. ROLLET } Examinateurs.

STRASBOURG
IMPRIMERIE SPÉCIALE
1931

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

Doyen . . . . . E. ROTHÉ, Professeur de Physique du Globe
Doyens honoraires . . . E. BATAILLON - P. TH. MULLER
Professeurs honoraires H. VILLAT - GIGNOUX - FRECHET - GAULT - FRIEDEL

Professeurs :

G. VALIRON	Analyse supérieure
P. WEISS	Physique générale
H. OLLIVIER	Physique générale
L. HACKSPILL	Chimie minérale
E. TOPSENT	Zoologie et Anatomie comparée
C. HOUARD	Botanique
E. TERROINE	Physiologie générale
J. de LAPPARENT	Pétrographie
F. CHATTON	Biologie générale
R. THIRY	Mécanique
G. CERF	Calcul différentiel et intégral
G. DUBOIS	Géologie et Paléontologie
G. RIBAUD	Physique expérimentale
P. FLAMANT	Mathématiques générales
E. CORNEC	Chimie générale
M. FAILLEBIN	Chimie organique
P. de BEAUCHAMP	Biologie générale
L. BOUNOURE	Zoologie
G. FŒX	Physique générale
H. CHERMEZON	Botanique
G. REMPP	Physique du Globe
R. ROMANN	Chimie physique et électro-chimie
J. LACOSTE	Physique du Globe
H. MILLOUX	Mathématiques
N.	Astronomie

Chargés de Cours et Maîtres de Conférences :

CH. STÆHLING	Chimie appliquée
G. HUGEL	Chimie du Pétrole
H. WEISS	Physico-Chimie du Pétrole
A. ROUSSEL	Mathématiques générales
P. SOLEILLET	Physique mathématique
R. BONNET	Physique et chimie biologiques
G. MIGNONAC	Chimie appliquée
N.	Minéralogie
N.	Botanique

Secrétaire : G. CUVIER.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

A MES PARENTS

A MA FEMME

A Monsieur Louis HACKSPILL

A Monsieur A. P. ROLLET

CONTRIBUTION
à l'ÉTUDE DES BORATES ALCALINS

L'acide borique donne avec les bases de très nombreux sels. La manière d'écrire les formules en anhydride borique et oxyde basique, manière qui a été proposée par plusieurs auteurs, nous a semblé la plus commode; aussi l'avons-nous adoptée ainsi que le système de nomenclature qui s'en inspire directement. Par exemple le sel $B^2O^3.K^2O$ sera le monoborate de potassium, $2B^2O^3.K^2O$ le diborate, $5B^2O^3.K^2O$ le pentaborate.

D'une façon générale, les auteurs ont préparé un grand nombre de borates alcalins tant par voie sèche que par voie humide. Dans le premier cas l'analyse thermique rend des services et met bien en évidence la formation de borates cristallisés jusqu'aux environs de la composition $2B^2O^3.M^2O$. Pour une teneur plus grande en anhydride borique on se trouve généralement en présence de verres. Aussi la caractérisation des borates riches en anhydride borique est-elle très délicate. M. Le Chatelier a obtenu cependant les tetraborates $4B^2O^3.M^2O$.

Nous avons mis sur pied une méthode qui nous a permis de mettre en évidence la formation de composés définis dans des conditions expérimentales particulières. L'action de l'acide borique sur les chlorures et nitrates alcalins au-dessus de 100° en présence de vapeur d'eau, donne naissance au borate le plus acide stable dans les conditions de l'expérience.

Par voie humide on a préparé de nombreux borates alcalins. Les rares isothermes des systèmes ternaires H^2O - B^2O^3 - M^2O qui ont été faites restreignent le nombre des composés bien caractérisés. Ils sont ramenés dans la plupart des cas à trois types:

$$5B^2O^3.M^2O \text{ — } 2B^2O^3.M^2O \text{ — } B^2O^2.M^2O$$

Ces phases solides comportent toujours de l'eau de cristallisation.

Le nombre des isothermes est encore très restreint et il reste à faire bien des recherches de ce côté. L'étude de la plupart des systèmes binaires: eau — borate alcalin n'a même pas été abordée.

Nous avons entrepris quelques recherches, principalement du côté où nous apparaissaient les plus grandes lacunes. Nous avons ainsi été amené à tracer deux isothermes des systèmes ternaires

$$H^2O — B^2O^3 — Rb^2O$$
$$H^2O — B^2O^3 — Cs^2O$$

aucune mesure n'ayant encore été faite pour ces deux systèmes.

En général nos résultats précisent quelques points douteux ou restés jusqu'ici sans avoir fait l'objet de recherches. Ils contribuent à dégrossir un peu la question des borates alcalins qui mériterait cependant une étude serrée avec toutes les méthodes d'investigation mises par la science moderne au service des chercheurs.

Notre travail se divise en trois chapitres:

Chapitre I : Action de l'acide borique sur les chlorures et nitrates alcalins.
Chapitre II: Préparation de quelques borates.
Chapitre III: Etude de quelques borates.

Nous tenons à remercier M. Louis Hackspill, professeur de chimie minérale à la Faculté des Sciences de Strasbourg, qui a bien voulu nous accueillir dans son laboratoire. C'est lui qui nous a donné l'idée de ce travail. Ses conseils nous ont été d'un bien précieux secours.

Nous remercions également M. A.-P. Rollet, chargé de cours à la Faculté des Sciences, de l'intérêt constant qu'il nous a porté. En guidant nos débuts dans la recherche scientifique, en nous laissant profiter de sa grande expérience, il a largement contribué à mener ce travail à bonne fin.

Nos remerciements vont aussi à la Société d'étude pour la fabrication et l'emploi des Engrais chimiques et à son directeur, M. Massenet, qui nous ont permis de poursuivre ces recherches.

CHAPITRE PREMIER

ACTION DE L'ACIDE BORIQUE SUR LES CHLORURES ET NITRATES ALCALINS

§ 1. — Le déplacement de l'acide chlorhydrique par l'acide borique est connu depuis longtemps. Dès 1859, Tate (1) signale que le chlorure de sodium est décomposé par l'acide borique au rouge sombre. La réaction ne peut aller cependant très loin, car l'acide borique se déshydrate rapidement et l'anhydride borique ne réagit pas en absence d'eau.

C'est H. N. Warren (2) qui, le premier utilise un courant de vapeur d'eau surchauffée. Il constate ainsi que l'acide chlorhydrique se dégage à partir de 140°. Vers 200° la réaction devient rapide et donne un rendement de 15 %, que l'auteur calcule en admettant la formation du borate : $2B^2O^3.Na^2O$. A 1000° la réaction serait complète.

Levi et Garavini (3) expliquent le rendement de 15 à 16 % en admettant un équilibre du système BO^3H^3—ClNa— $2B^2O^3.Na^2O$; la décomposition de ClNa devient plus difficile et finit par s'arrêter quand la proportion de $2B^2O^3.Na^2O$ augmente.

A partir de 500°, et en absence de vapeur d'eau il y aurait production d'un peu de chlore libre:

$$2\,B^2O^3 + 2\,ClNa + {}^1/_2O^2 \longrightarrow 2\,B^2O^3 \cdot Na^2O + Cl^2$$

Aucun travail expérimental n'a été trouvé dans la littérature scientifique au sujet de l'action de l'acide borique sur les nitrates alcalins.

Nous avons repris l'étude de la réaction de l'acide borique sur les chlorures alcalins. Par la suite, nous avons étendu la réaction aux nitrates. Le but de ce travail était en particulier de déterminer le borate qui prend naissance. Les auteurs qui viennent d'être cités ont admis la formation de diborate sans pouvoir légitimer leur choix, et bien que le borax soit le borate de sodium le plus fréquent et le mieux connu, il n'y a aucune raison pour écarter sans preuve toute idée relative

à l'existence, au cours de la réaction d'un autre sel de l'acide borique.

§ 2. *Dispositif expérimental.* — Nous avons utilisé différents montages, selon la température à atteindre pendant la réaction.

1) *Températures de* 100 *à* 200°. — L'appareil, très simple (figures 1 et 2) se compose d'un ballon de verre Pyrex de 300 cm^3 muni d'une large tubulure latérale. Ce ballon contient de 10 à 40 gr. du mélange des corps mis à réagir.

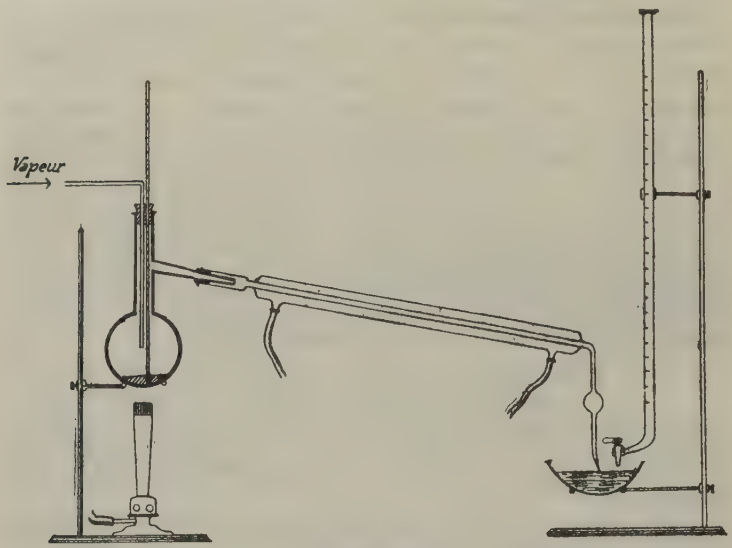


Fig. 1

Les ballons à fractionner ordinaires ne se prêtent pas à cette expérience, la tubulure latérale, trop étroite, peut être obstruée par l'acide borique sublimé. La vapeur arrive par un tube qui débouche dans la partie centrale du ballon. Un thermomètre, en contact avec le fond et par conséquent avec les produits mis en oeuvre permet de contrôler la température. A la tubulure latérale est adapté un réfrigérant Liebig qui débouche par un tube effilé dans une capsule où se fait le titrage de l'acide entraîné; une burette contenant la soude titrée est montée au-dessus de la capsule. La vapeur est produite dans une petite chaudière chauffée intérieurement par une résistance de nichrome. Un rhéostat et un

ampèremètre en série sur la résistance électrique de la chaudière permettent de régler et de contrôler le débit de la vapeur.

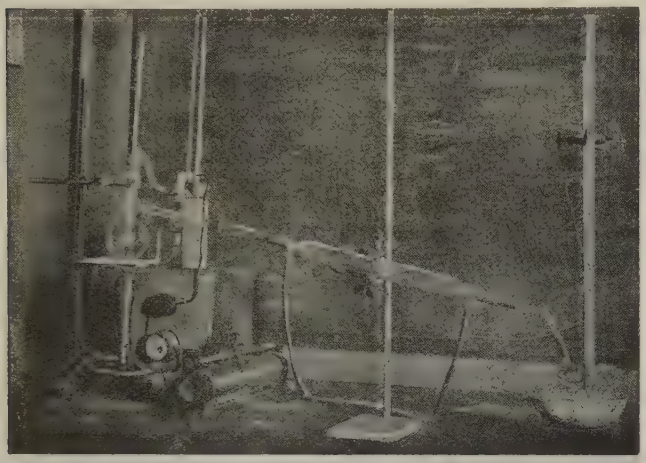


Fig. 2.

Eventuellement on peut intercaler un surchauffeur entre la chaudière et le ballon. Il est constitué par un tube de cuivre enroulé en spirale. Un cône de tôle de fer le recouvre extérieurement (voir la figure 3). Un filtre en coton de verre permet d'éviter toute projection d'oxyde de cuivre.

2) *Température de* 100° *à* 600°. — L'appareil (fig. 3) ne diffère du précédent que par la substitution d'un tube de verre Pyrex au ballon. La vapeur est surchauffée. Le chauffage du tube est réalisé par un bec Mecker, qui dans quelques cas cependant est remplacé par un petit four électrique. La substance en pastilles est mise dans une nacelle que l'on introduit dans le tube. Le tube est raccordé au réfrigérant par une large tubulure latérale. Les bouchons en caoutchouc (joints pour réfrigérant, bouchon portant le thermomètre) sont protégés par un serpentin de plomb parcouru par de l'eau.

§ 3. *Conduite d'une expérience à des températures comprises entre* 100° *et* 200°. — Le sel à étudier et l'acide borique sont introduits en solution aqueuse dans le ballon. Le chauf-

fage provoque l'évaporation et la cristallisation en masse du mélange intime des constituants. La réaction est très facile à suivre; en effet, il suffit de titrer à des intervalles réguliers l'acide chlorhydrique entraîné par la vapeur d'eau dans le distillat. On utilise une liqueur de soude normale en présence d'hélianthine. L'acide borique, entraîné lui aussi, est sans action sur cet indicateur. Pour doser l'acide borique il suffit de séparer la fraction du distillat, d'y ajouter de la glycérine neutre et de la phénolphtaléïne et de titrer par la soude; la faible coloration jaune provenant de l'hélianthine ne gêne pas.

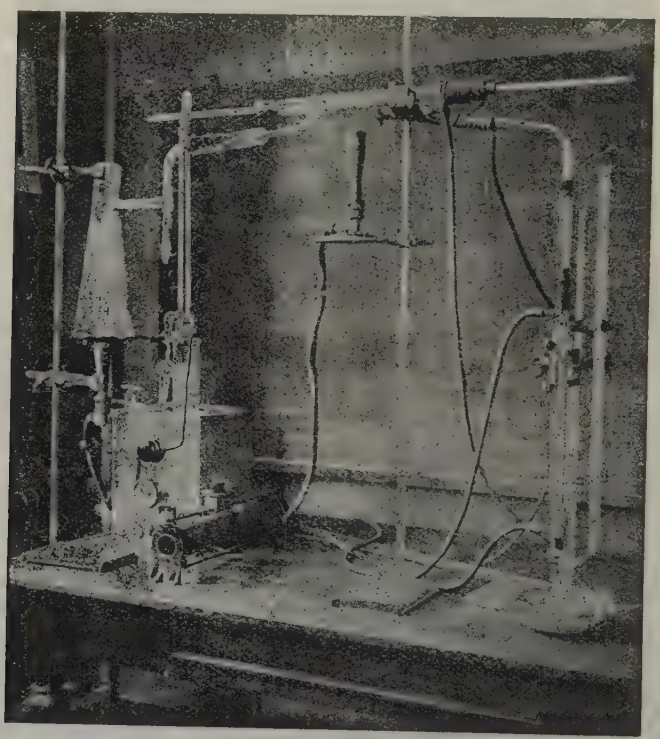


Fig. 3.

On peut ainsi tracer deux courbes en prenant comme ordonnée le nombre de cm^3 de soude normale correspondant au titrage de l'acide chlorhydrique et à celui de l'acide borique, et comme abcisse le temps. La courbe « acide chlor-

hydrique » peut être tracée avec des points obtenus de minute en minute. La courbe « acide borique » est déterminée par des points qui sont espacés de dix minutes dans la plupart des cas.

Le dégagement d'acide chlorhydrique est terminé avant la fin de l'entraînement de l'acide borique (cas d'un excès d'acide borique) ou très sensiblement en même temps comme c'est le cas pour un excès de chlorure. Il arrive un moment où rien ne vient avec l'eau qui se condense dans le réfrigérant. La réaction est terminée.

On peut alors calculer à partir des masses des produits mis en oeuvre et d'après l'acide chlorhydrique déplacé la formule du borate qui a pris naissance. Pour fixer les idées désignons par P le poids de ClK employé. Soit p le nombre de cm^3 de soude normale utilisée pour neutraliser l'acide chlorhydrique dégagé. Soit *M* le poids d'acide borique mis en réaction et *m* le nombre de cm^3 de soude normale utilisé pour neutraliser l'acide borique qui s'est échappé. Il reste donc dans le résidu:

$$P - \frac{74,5}{1000} \cdot p \text{ gr. de chlorure non transformé}$$

$$\frac{74,5}{1000} \cdot p \text{ gr. de chlorure transformé en borate}$$

$$M - \frac{62}{1000} \cdot m \text{ gr. d'acide borique fixé}$$

La formule du borate sera facilement obtenue :

$$\frac{\frac{1000}{62} \cdot M - m}{p} = \frac{B^2O^3}{K^2O}$$

Le calcul a toujours été vérifié par l'analyse chimique et trouvé suffisamment exact. Il a surtout été appliqué pour déterminer la composition du mélange à un moment quelconque au cours de la réaction, sans arrêter l'expérience pour faire l'analyse du résidu.

Nous étudierons successivement l'action de l'acide borique avec les chlorures et nitrates de potassium, de rubidium, de coesium et de lithium. Le cas du chlorure et du nitrate de sodium sera considéré en dernier lieu.

Acide borique et chlorure de potassium

§ 4. — Nous allons d'abord exposer les résultats obtenus entre *les températures de* 100° *et de* 200°. Le chlorure de potassium utilisé est du chlorure vendu pur que nous avons purifié encore par recristallisation. L'acide borique de son côté a été recristallisé deux fois.

Quand on traite un mélange d'acide borique et de chlorure de potassium compris entre les rapports moléculaires : $\frac{BO^3H^3}{ClK} = 0,7$ et $\frac{BO^3H^3}{ClK} = 10$, la réaction est toujours incomplète comme nous le verrons plus loin. Au moment où le dégagement d'acide chlorhydrique cesse, il reste toujours de l'acide borique et du chlorure qui n'ont pas réagi l'un sur l'autre. Au contraire avec une proportion de chlorure inférieure à $\frac{BO^3H^3}{ClK} = 0,7$ au moment où ClH cesse de se dégager, l'entrainement de BO^3H^3 cesse aussi. Le résidu ne contient plus que le borate et le chlorure en excès. Dans le cas d'une proportion supérieure à 10, l'acide du chlorure est déplacé rapidement et à peu près complètement (98 à 99 %).

a) *Cas d'un excès de chlorure de potassium*

Nous allons d'abord envisager le cas d'un excès de chlorure inférieur au rapport 0,7. L'expérience est réalisée dans l'appareil à ballon déjà décrit. On constate le départ de l'acide chlorhydrique dès une température voisine de 105 ou de 107°. Le départ est d'abord très lent, la solution dépose des cristaux et se prend en masse. Aux environs de 120° le départ s'accélère et devient rapide. L'allure de la réaction est représentée par la courbe de la figure 4. La marche de la température est aussi indiquée (pointillé). La courbe en trait discontinu correspond au titrage de l'acide borique. La réaction est complètement terminée au bout de 45 minutes environ et il ne vient plus ni acide chlorhydrique, ni acide borique.

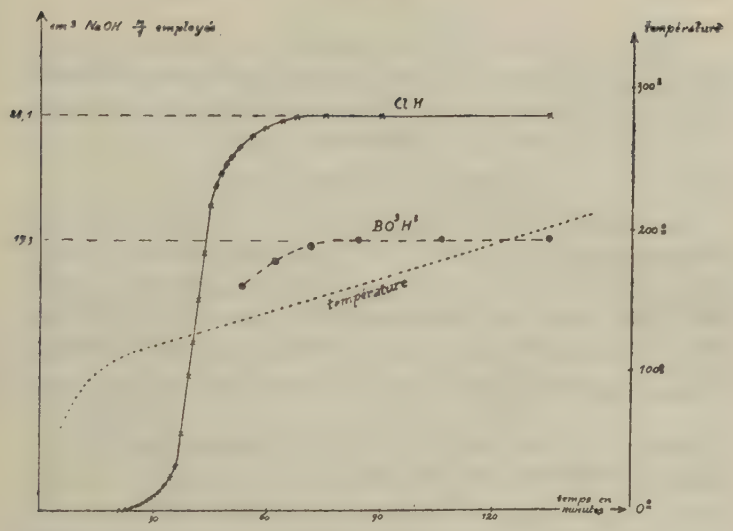


Fig. 4.

Pour cette expérience nous avons employé un mélange de 24 gr. de chlorure et de 10 gr. d'acide borique, ce qui fait un rapport moléculaire de $\frac{BO^3H^3}{ClK} = 0,5$

Calcul de la composition du résidu.

10 gr. $BO^3H^3 = \frac{1000}{62} \cdot 10 = 161,3$ cm³ NaOH N

BO^3H^3 recueilli dans le distillat	19,3 „	„	„
BO^3H^3 entré en réaction	142,0 „	„	„
ClH dégagé	28,1 „	„	„

$$\frac{B^2O^3}{K^2O} = \frac{142,0}{28,1} = 5,05$$

Le borate qui s'est formé pourra s'écrire :

$5B^2O^3.K^2O$

Analyse du résidu: Le résidu est constitué par le chlorure de potassum et par un borate de potassium.

L'analyse est faite par titrage

11,1 cm³ HCl N correspond à K^2O;

55,3 cm³ NaOH N correspond à B^2O^3;

$$\frac{B^2O^3}{K^2O} = \frac{55,3}{11,1} = 4,98$$

Formule du borate: $5B^2O^3.K^2O$.

Cette expérience a été reproduite un nombre considérable de fois avec des proportions de chlorure et d'acide borique différentes. Les résultats ont toujours été identiques à ceux qui viennent d'être indiqués.

b) *Cas d'un excès d'acide borique*

L'expérience est conduite comme la précédente. Le mélange est dans le rapport de dix molécules d'acide borique pour 1 de chlorure de potassium, soit 10 gr. BO^3H^3 et 1,2 gr. ClK. Si la totalité du chlorure de potassium est transformée, nous devons constater un dégagement d'acide chlorhydrique correspondant à $\frac{1000}{74,5}.1,2 = 16,1$ cm³ de soude normale. Nous obtenons en réalité 15,9 cm³, c'est-à-dire un rendement en chlorure transformé de 98,5 %.

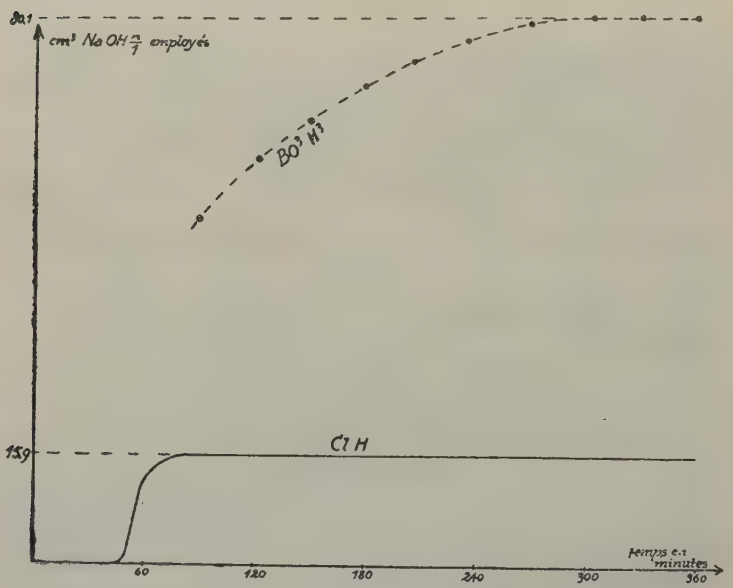


Fig. 5

Au moment où cesse tout départ d'acide chlorhydrique, l'acide borique continue à se dégager (fig. 5). En prolongeant l'expérience pendant six heures, on constate que l'acide borique cesse alors d'apparaître dans l'eau condensée.

D'après l'acide borique ayant échappé à la réaction : 80,1 cm³ NaOH N, on peut calculer l'acide fixé sur le résidu, soit 161,2—80,1 = 81,1 cm³. Le rapport $\frac{B^2O^3}{K^2O}$ du résidu est donc de $\frac{81,1}{15,9} = 5,1$. L'analyse du produit donne : $5\,B^2O^3.K^2O$.

Nous sommes donc bien en présence des mêmes résultats que dans le cas précédent: il s'est formé du pentaborate de potassium.

c) Dans l'expérience qui vient d'être décrite on voit que 98,5 % du chlorure sont transformés en borate; nous avons fait une série d'essais en diminuant la valeur du rapport $\frac{BO^3H^3}{ClK}$; voici les résultats obtenus.

$\frac{BO^3H^3}{ClK}$	% ClK transformés en borate
10	98,5
9	98,2
8	97,4
7	91,1
6	82,0
5	70,0

Cette baisse de rendement en chlorure transformé peut être due à deux causes.

1° Quand le dégagement de l'acide chlorhydrique cesse, il reste cependant de l'acide borique libre et du chlorure encore indemne. Il y a donc insuffisance de contact, ce qui est tout naturel, la réaction se produisant en milieu hétérogène. On peut éviter cet inconvénient en prenant des proportions très fortes d'acide borique. Avec un rapport moléculaire $\frac{BO^3H^3}{ClK} = 20$ on obtient un rendement en chlorure transformé de 99 % et avec le rapport $\frac{BO^3H^3}{ClK} = 50$ on arrive à 99 5 %.

2° Quand le rapport $\frac{BO^3H^3}{ClK}$ est inférieur à 8, l'acide borique, en se sublimant au cours de la réaction, mène à une

proportion $\frac{BO^3H^3}{ClK}$ inférieure à 5 au moment où cesse le dégagement de l'acide chlorhydrique. Le pentaborate étant le terme de la réaction, le rendement ne peut donc être égal à 100 %.

Revenons à la première des deux causes de baisse de rendement: il y a contact imparfait dans la masse solide entre le chlorure et l'acide borique. Les rendements indiqués un peu plus haut sont relatifs à des expériences où la température a été poussée à 200°. Si la température ne monte qu'à 150°, le rendement est un peu inférieur, et baisse plus rapidement avec une proportion croissante de chlorure. A 150° par exemple, et avec le rapport moléculaire $\frac{BO^3H^3}{ClK}=10$, on a 95,7 %, avec 20 on à 98 % et avec 50 on retrouve 99,2 %. De même une notable élévation de température augmente un peu le rendement. A 600°, avec le rapport 7, on obtient 95 %.

Le contact entre les produits de la réaction semble donc favorisé par une élévation de température, liée peut-être à la sublimation plus rapide de l'acide borique qui se déplace dans la masse solide où se produit la réaction.

Un autre procédé permet d'améliorer le contact et partant d'augmenter le rendement. Le fait d'humecter la masse solide à un moment donné de la réaction permet de chasser rigoureusement tout l'acide chlorhydrique du résidu (rendement de 100 %); sous réserve bien entendu d'avoir un excès assez notable d'acide borique (rapport moléculaire $\frac{BO^3H^3}{ClK}$ supérieur ou égal à 8), afin qu'au terme de la réaction, quand une partie de l'acide borique a été entraînée par le courant de vapeur d'eau, le rapport $\frac{BO^3H^3}{ClK}$ soit encore supérieur à 5 (proportion du pentaborate).

Les deux courbes de la figure 6 ont été obtenues en partant d'un même poids de chlorure de potassium. La courbe 1 représente un rapport initial $\frac{BO^3H^3}{ClK}=10$, avec 3 reprises de la masse par l'eau. La courbe 2 représente un rapport initial $\frac{BO^3H^3}{ClK}=50$; une reprise par l'eau reste sensiblement sans effet: tout le chlore avait déjà été éliminé.

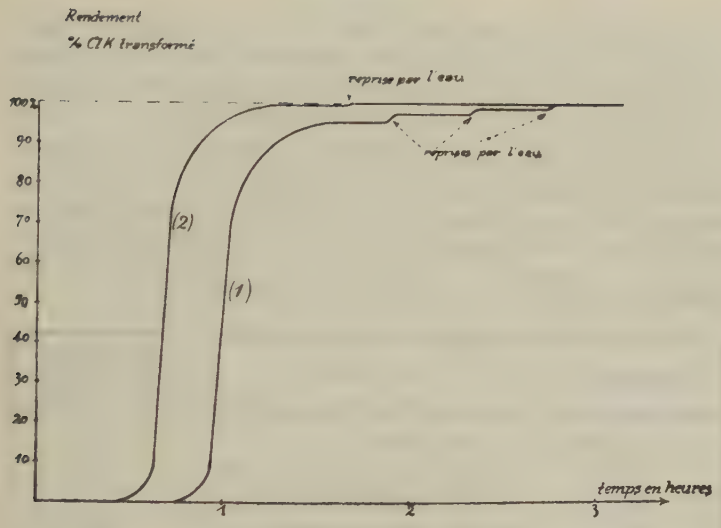


Fig. 6

§ 5. *Action de la vapeur d'eau.* — Les résultats qui viennent d'être exposés nous permettent d'écrire la réaction suivante qui est une application des vieilles lois de Berthollet

$$10BO^3H^3 + 2ClK \longrightarrow 5B^2O^3.K^2O + 2ClH + 14H^2O$$

On voit que l'acide borique apporte bien plus d'eau qu'il n'est nécessaire. Cependant en opérant à l'air libre on verrait l'acide borique se déshydrater et la réaction s'arrêter par le fait que l'anhydride borique ne peut plus, en absence d'eau, déplacer l'acide chlorhydrique du chlorure. En vase clos, la réaction ne peut avoir lieu, car l'acide chlorhydrique resterait dans le champ de la réaction. Il faut donc nécessairement un courant de vapeur d'eau pour entraîner l'acide chlorhydrique et empêcher la formation d'anhydride borique. D'ailleurs, au bout de peu de temps, à 120 ou 140° en présence d'une pression de vapeur d'eau égale à la pression atmosphérique, l'acide borique est à l'état d'*acide méta, BO^2H; en fait c'est donc lui qui agit.* A ce propos, il est curieux de noter qu'au-dessus de 107° une solution d'acide borique laisse déposer l'acide métaborique (4). C'est précisément vers cette température que commence le dégagement de l'acide chlorhydrique. Nous verrons plus loin que par action de l'acide borique sur les nitrates, c'est aussi à cette température que

l'acide nitrique commence à être libéré. Déjà Levi et Garavini (3) ont indiqué que la réaction entre l'acide borique et le chlorure de sodium commence vraisemblablement au moment de la formation de l'acide métaborique.

Pour étudier l'influence de la vapeur d'eau, nous avons, dans les expériences qui suivent, remplacé la vapeur d'eau par de l'air humide, de l'air sec et du gaz carbonique; on opérait sur un mélange très riche en acide borique. (Rapport moléculaire $\frac{BO^3H^3}{ClK} = 25$). Voici les résultats obtenus:

Température	Gaz utilisé	Rendement en chlorure transformé
200° environ	vapeur d'eau	99 %
id.	Air humide (saturé à 20°)	76 %
id.	Air du laboratoire	66 %
id.	Air sec (courant lent)	64 %
id.	Air sec (courant rapide)	55 %
id.	CO^2 sec (courant lent)	63 %

Les chiffres exprimant le rendement n'ont pas une valeur absolue; il suffit en effet de faire varier la vitesse du courant gazeux quand le gaz est autre que la vapeur d'eau pour obtenir des résultats différents.

Il résulte de ces expériences qu'en utilisant un courant de gaz qui n'est pas de la vapeur d'eau, on deshydrate l'acide métaborique bien avant la fin de la réaction qui de ce fait s'arrête.

§ 6. *Essais à des températures voisines de* 600°. — Pour ces essais la vapeur d'eau est surchauffée. Le mélange du chlorure et de l'acide borique, tous deux finement broyés, est fait dans les proportions voulues et pastillé par compression. Ces pastilles, mises dans une nacelle, sont introduites dans un tube en verre pyrex. Un thermomètre, placé au-dessus de la nacelle permet de suivre la température.

a) *Excès de chlorure de potassium.* — Nous partons d'un mélange de deux molécules de chlorure de potassium pour une d'acide borique. La réaction est beaucoup plus rapide qu'à des températures inférieures, elle dure 45 minutes environ à des températures comprises entre 150 et 200°; vers 600°

elle est à peu près terminée en 5 minutes. La courbe en fonction du temps est analogue à celles obtenues précédemment. Mais en prolongeant l'expérience, on constate que de l'acide chlorhydrique continue à se dégager très lentement. Il y a en même temps un léger entraînement d'acide borique. On a l'impression que la réaction ne s'arrête pas. Nous n'avons jamais pu aller jusqu'au bout (ce qui nécessiterait une centaine d'heures) par suite de la rupture des tubes de verre où se trouve le produit.

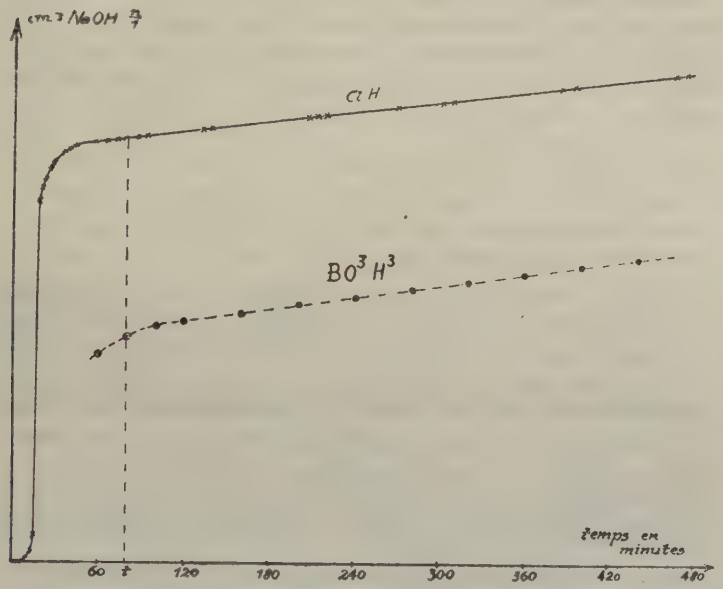


Fig. 7

Si on fait le calcul de la composition à l'instant *t* (fig. 7) ou bien si on arrête une expérience à ce moment pour analyser le résidu, on tombe sur le borate de composition $5B^2O^3.K^2O$.

Nous sommes donc encore en présence du pentaborate; mais il se démolit lentement et on tend vers un borate plus basique. Cette démolition est extrêmement lente par rapport à la formation du pentaborate, et l'allure de la courbe indique bien qu'il y a deux phénomènes:

1°) formation de pentaborate

2°) destruction de ce borate.

Par exemple : pour obtenir un rapport $\frac{B^2O^3}{K^2O}=3,3$, nous avons mis huit heures à 600°, alors que le pentaborate était complètement formé en moins de 10 minutes.

b) *Excès d'acide borique.* — Employons un mélange de 20 molécules de BO^3H^3 pour une de chlorure de potassium. On obtient à 500° en dix minutes un rendement en chlorure transformé de 99,2 %. En continuant l'expérience on constate que l'acide borique du résidu s'élimine rapidement d'abord, puis très lentement. Cette dernière phase de la réaction est très lente et se continue longtemps. C'est comme dans le cas précédent la destruction du borate formé. Là encore la rupture du tube arrête l'expérience. L'analyse du produit au moment où le dégagement de l'acide borique change d'allure donne : $\frac{B^2O^3}{K^2O}=4,9$. On est en présence du pentaborate déjà partiellement décomposé par suite de la durée de la première phase de l'opération (10 heures), correspondant au départ de l'excès de l'acide borique.

§ 7. — Dans toutes ces expériences à des températures voisines de 600° on obtient du pentaborate de potassium, qui se démolit ensuite en abandonnant de l'acide borique. Il nous a paru intéressant de traiter par la vapeur d'eau du pentaborate de potassium pur obtenu par cristallisation dans l'eau.

On constate au bout de plusieurs heures, un léger départ d'acide borique dès la température de 200°. Ce départ est extrêmement pénible et devient notable quoiqu'encore très lent vers la température de 600°; il faut alors 140 heures pour arriver à un rapport $\frac{B^2O^3}{K^2O}=2,15$. La réaction cependant peut continuer au delà car nous avons pu de même démolir partiellement du diborate de potassium pur. On tend probablement vers le monoborate B^2O^3. K^2O.

Le produit est toujours étalé en couche mince dans ces expériences; on n'obtient pourtant pas une masse homogène. En traitant par l'eau, une partie du borate tombe au fond du vase, tandis que l'autre flotte. Ces deux parties ont des compositions différentes.

Exemple: Partie lourde $\frac{B^2O^3}{K^2O}=3,75$

Partie flottante $\frac{B^2O^3}{K^2O}=3,03$

Acide borique et nitrate de potassium

§ 8. — Le déplacement de l'acide chlorhydrique des chlorures par action de l'acide borique est rendu possible par la volatilité de l'acide chlorhydrique; il est logique d'admettre que les nitrates sont de même susceptibles d'être transformés en borates, l'acide nitrique étant lui aussi volatil.

Ces vues ont été pleinement confirmées. L'acide borique agit de façon identique sur le nitrate de potassium. Les courbes du dégagement de l'acide nitrique dressées en fonction du temps entre les températures de 100 et de 150° ont la même allure que les courbes correspondantes obtenues avec les chlorures. La réaction semble même un peu plus rapide. Le départ initial de l'acide nitrique a lieu aussi un peu en dessous de 110°. Le produit qui se forme est toujours le pentaborate de potassium.

Le pentaborate de potassium est connu depuis longtemps (5). C'est une phase solide du système ternaire H^2O—B^2O^3—K^2O. Il contient alors huit molécules d'eau de cristallisation. Au troisième chapitre du présent exposé nous aurons l'occasion d'étudier les propriétés de ce borate.

Action de l'acide borique sur les chlorures de rubidium et de coesium

§ 9. — La réaction, en tout point analogue à celle donnée par le chlorure de potassium, produit le pentaborate correspondant quelles que soient les proportions d'acide borique et de chlorure. Toutefois, les pentaborates de rubidium et de coesium paraissent plus stables vis-à-vis de la vapeur d'eau et se démolissent bien plus lentement que le borate correspondant de potassium.

Les nitrates de rubidium et de coesium n'ont pas été traités vu leur rareté. Les chlorures de potassium, de rubidium et de coesium se comportent identiquement; il en est certainement de même pour les nitrates.

Action de l'acide borique sur le chlorure et le nitrate de lithium

§ 10. — *Analyse du chlorure de lithium.* En raison de la rareté du lithium, il nous a semblé utile de vérifier la pureté

du chlorure employé. Pour cela, nous avons fondu du chlorure provenant de la maison Kahlbaum et déterminé par dosage du chlore la masse atomique moyenne du métal combiné.

Poids de ClLi :		1,0765 gr.
Poids de ClAg = 3,6250 gr.;	Cl =	0,8982 gr.
	Li =	0,1783 gr.

$$\frac{0{,}1783 \times 35{,}46}{0{,}8982} = 7{,}03$$

La masse atomique du lithium employé est donc de 7,03 (théorique: 6,95). Ce chiffre nous permet d'admettre que le chlorure employé est suffisamment pur. Si nous admettons par exemple que le métal constituant l'impureté est le sodium, la teneur en ClNa sera de 0,69 %.

Action de l'acide borique sur le chlorure de lithium à des températures comprises entre 100 *et* 200°.

Dans le cas d'un excès de chlorure (rapport moléculaire $\frac{BO^3H^3}{ClLi} = 0{,}5$), l'acide chlorhydrique se dégage dès 107°. La réaction est extrêmement rapide et à partir de 140° il ne vient presque plus d'acide chlorhydrique ou borique. Les produits utilisés sont encore en solution aqueuse dans le ballon.

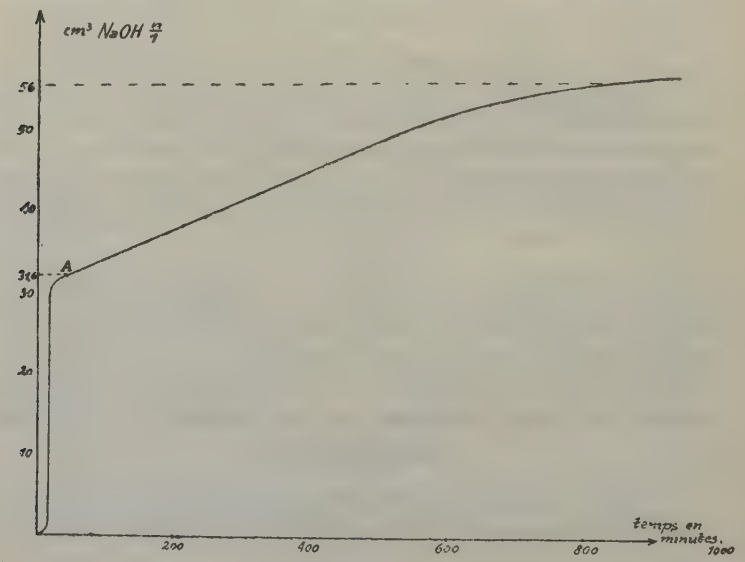


Fig. 8

Le calcul ou l'analyse indique à ce moment (point A de la courbe de la figure 8), que l'on est en présence de pentaborate de lithium $5B^2O^3.Li^2O$.

En prolongeant la réaction, la solution du ballon finit par se prendre en masse. On constate un dégagement très lent et continu d'acide chlorhydrique qui se prolonge très longtemps. La courbe a sensiblement la même allure que celle obtenue à 600° avec le chlorure de potassium (voir figure 7).

Cette décomposition du pentaborate de lithium est donc bien plus rapide que la démolition du composé correspondant du potassium; elle a déjà lieu à une température (150°) où le pentaborate de potassium est encore très stable.

Nous avons pu prolonger une expérience jusqu'à la composition de $2,2B^2O^3.Li^2O$, mais la destruction semble bien aller plus loin. Le produit de la destruction paraît hétérogène; il est très difficilement soluble dans l'eau, et on a toujours un résidu à peu près inattaquable par l'eau, et soluble seulement en présence d'acide. De nombreuses analyses ont été effectuées pour voir si le résidu a une composition différente de la solution. Nous avons toujours trouvé des compositions voisines; par exemple

$$\text{Résidu :} \quad \frac{B^2O^3}{Li^2O} = 2,30$$

$$\text{Solution :} \quad \frac{B^2O^3}{Li^2O} = 2,37$$

Il ne semble donc pas que l'on soit en présence de composés définis, l'un soluble, l'autre insoluble.

L'action de l'acide borique sur le chlorure de calcium a aussi été étudié et nous avons constaté qu'il se produit un tétraborate de calcium $4B^2O^3.CaO$. L'allure de la réaction est en tout point analogue à celle donnée par le chlorure de lithium; la réaction est rapide vers 130° et se produit dans une phase homogène: la solution aqueuse; ensuite le produit formé: le tétraborate, se démolit lentement. Le résidu est insoluble dans l'eau.

Par ses propriétés le lithium se place entre les métaux alcalins et les alcalino terreux. L'étude de l'action de l'acide borique nous conduit aux mêmes conclusions. Le chlorure de lithium se comporte vis-à-vis de l'acide borique comme le chlorure de calcium; par contre le produit obtenu est le pentaborate de lithium comme dans le cas du chlorure de potassium.

Quand on traite le chlorure de lithium par un excès considérable d'acide borique, en partant par exemple d'un rapport $\frac{BO^3H^3}{ClLi}=50$ on chasse rapidement à 150° 99 % de l'acide chlorhydrique mis en oeuvre avec le sel de lithium. L'allure du phénomène est bien celle du cas du chlorure de potassium. Nous allons voir par la suite qu'il n'en est plus de même avec le chlorure de sodium.

Le nitrate de lithium préparé par l'action de l'acide nitrique sur le carbonate de lithium précipité, est soumis à l'action de l'acide borique. La réaction est en tout point analogue à celle du chlorure de lithium. Le pentaborate est obtenu très rapidement et il se décompose ensuite avec lenteur comme dans le cas du chlorure.

Acide borique et nitrate de sodium

§ 11. — Nous avons rejeté à la fin l'étude des sels de sodium, parce que nous avons obtenu des résultats qui s'écartent de ceux donnés par les cas précédents. Pour faciliter l'exposé nous commencerons par le nitrate de sodium.

a) *Excès de nitrate par rapport à l'acide borique.*

Nous employons un mélange de deux molécules de nitrate pour une d'acide borique, soit 27,4 gr. de nitrate et 10 gr. d'acide borique. Dès la température de 108° l'acide nitrique se dégage. La réaction se poursuit normalement (fig. 9) et à un moment donné ni acide borique, ni acide nitrique ne sont plus entraînés. La réaction est bien terminée. On est alors surpris de calculer la composition $\frac{B^2O^3}{Na^2O}=3,1$. L'analyse confirme le calcul; on trouve $\frac{B^2O^3}{Na^2O}=2,96$. Plusieurs essais nous ont permis de vérifier ce résultat inattendu. Contrairement aux autres nitrates et chlorures alcalins, le nitrate de sodium donne donc directement naissance à un triborate au lieu du pentaborate.

b) *Excès d'acide borique par rapport au nitrate*

Nous partons d'un mélange de 20 molécules d'acide borique pour une de nitrate, soit 10 gr. BO^3H^3 et 0,69 gr.

NO^3Na. L'acide nitrique est éliminé à peu près quantitativement (99 %). L'acide borique continue à se dégager et au bout de six heures environ le dégagement cesse. En faisant l'analyse du résidu on trouve $\frac{B^2O^3}{Na^2O} = 3$.

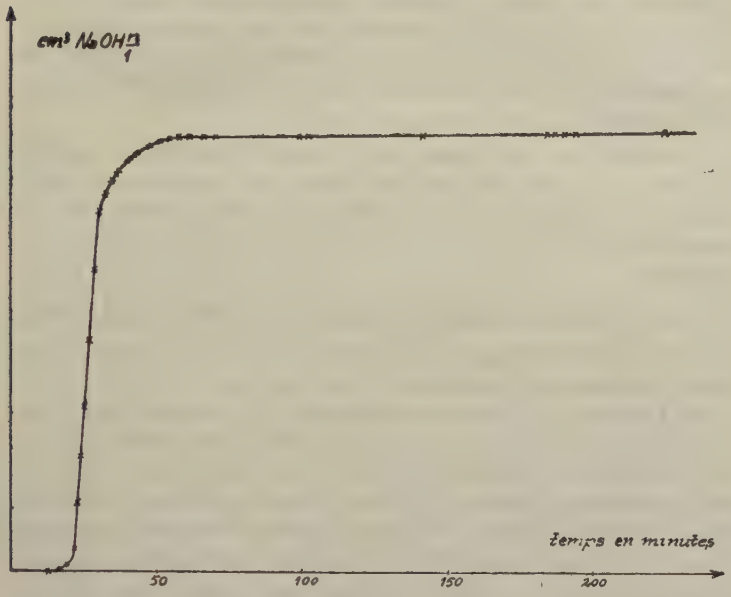


Fig. 9

Malgré un notable excès d'acide borique on s'arrête au triborate que l'on obtient pur. La formation de pentaborate n'est pas mise en évidence sur la courbe. Le triborate formé est très stable; la vapeur d'eau ne le décompose pratiquement pas à la température de l'expérience (100° à 200°).

Le triborate de sodium $3B^2O^3.Na^2O$ a été signalé en 1917 par Ponomareff (6) par étude du système binaire borax-acide borique. Nous confirmons donc l'existence de ce borate qui nous paraît très stable puisque non décomposé par la vapeur d'eau jusqu'à 200°. Par contre le tétraborate $4B^2O^3.Na^2O$ signalé par Le Chatelier (7) en 1899 et obtenu au cours du même travail par Ponomareff n'est pas mis en évidence par action de l'acide borique sur le nitrate de sodium. Ce borate doit être probablement décomposé très vite par la vapeur d'eau avec perte d'acide borique et formation de triborate.

Acide borique et chlorure de sodium

§ 12. a) *Excès de chlorure de sodium par rapport à l'acide borique.* — On emploie un mélange de deux molécules de chlorure de sodium pour une d'acide borique, soit 18,9 gr. ClNa et 10 gr. BO^3H^3. La réaction est analogue à celle donnée par un excès de ClK sur BO^3H^3. On obtient un mélange de chlorure et de pentaborate de sodium. L'analyse confirme pleinement le calcul. La courbe est analogue à celle donnée par le chlorure de potassium (fig. 4).

Tandis que le nitrate nous conduit directement au triborate de sodium, le chlorure mène au pentaborate, stable jusqu'à la température de 200°. Vers cette température le pentaborate commence à perdre très lentement de l'acide borique.

b) *Excès d'acide borique par rapport au chlorure de sodium*

Jusqu'ici l'étude des nitrates n'a fait que doubler celle des chlorures, les conclusions étant toujours identiques. Nous nous trouvons maintenant en présence de résultats fort différents donnés par le nitrate et le chlorure de sodium. Ils ne peuvent être expliqués avec ce que nous connaissons jusqu'ici de la réaction. C'est en étudiant de près l'action d'un gros excès d'acide borique sur le chlorure de sodium que nous avons cru trouver l'explication de ce phénomène.

Nous rappelons qu'en traitant vers 150° le chlorure de potassium par de l'acide borique dans les proportions $\frac{BO^3H^3}{ClK} = 25$ par exemple, on obtient un départ rapide et continu d'acide chlorhydrique; au bout de 30 à 50 minutes la réaction est terminée et 99 % du chlorure sont transformés à 150°. Dans des conditions identiques d'acide chlorhydrique est éliminé de ClRb, ClCs et ClLi, de même que l'acide nitrique est éliminé de NO^3K, NO^3Li et NO^3Na. La courbe en fonction du temps de l'acide dégagé a toujours la même allure (voir par exemple fig. 4).

Si nous traitons 1 molécule de chlorure de sodium par 25 molécules d'acide borique en ayant soin que la température n'excède pas 150°, on constate que le départ de l'acide chlorhydrique, d'abord rapide et analogue au départ dans les cas précédents, se ralentit considérablement bien avant le

rendement de 98 à 99 % en chlorure transformé auquel on pourrait s'attendre.

La courbe (figure 10) se compose d'une branche rapidement ascendante et d'une autre montant lentement qui lui succède après une partie arrondie. Les prolongements de ces deux branches se coupent en B. On constate que l'ordonnée de B correspond à 80 %.

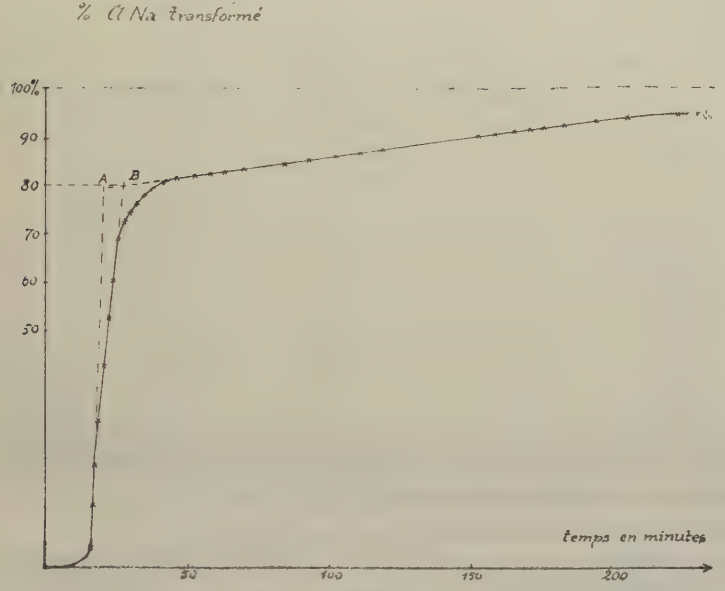


Fig. 10

L'ordonnée de la partie prolongée de la deuxième branche en donnant à l'abscisse la valeur qui correspond au début de la partie ascendante de la première branche (point A), est un peu inférieure à 80 %.

Dans toute une série d'essais où le rapport moléculaire $\frac{BO^3H^3}{ClNa}$ a varié de 20 à 75, nous avons trouvé pour A des valeurs comprises entre 77 et 79 % et pour B des valeurs comprises entre 79 et 81,5 %. Par analogie avec ce que nous avons déjà vu, l'allure de la courbe nous incite à admettre qu'il se forme d'abord un composé défini, et que ce composé se détruit lentement. Cette décomposition commence dès le point A, mais elle ne peut devenir notable que vers le point B

quand la formation du composé est à peu près complète. Nous avons de préférence déterminé l'ordonnée du point B sur toutes les courbes obtenues.

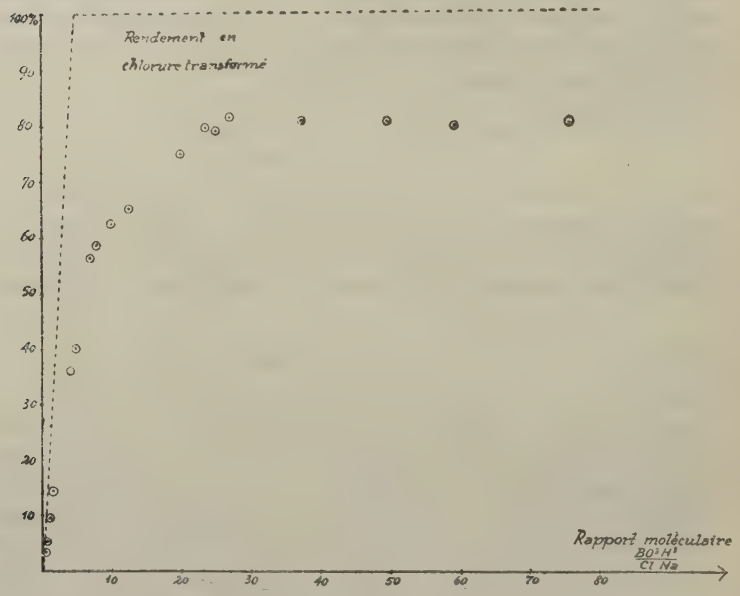


Fig. 11

Dans le tableau qui suit on trouvera les différentes valeurs de l'ordonnée du point B quand le rapport $\frac{BO^3H^3}{ClNa}$ varie de 0,3 à 75,8. La température pour toutes ces expériences est très voisine de 150°.

Le diagramme de la figure 11 est établi avec les résultats des tableaux précédents en portant en abcisse les valeurs du rapport moléculaire $\frac{BO^3H^3}{ClNa}$ et en ordonnée le rendement en chlorure transformé (point B de la courbe). On voit que jusqu'au rapport moléculaire de 23 on a un rendement de 80 %, ensuite au fur et à mesure que le rapport moléculaire devient plus petit, le rendement baisse. La ligne brisée en pointillé indique le rendement théorique pour la formation de pentaborate de sodium pur.

N°	BO^3H^3 / ClNa	Cm^3 ClH libérés	Cm^3 ClH pour la totalité du chlorure	% ClNa transformé
1	0,3	15,85	531,0	3,0
2	0,5	16,25	326,0	5,0
3	1	15,3	162,5	9,4
4	1,4	16,1	113,0	14,2
5	4	14,8	41,0	36,0
6	5	13,0	32,5	40,1
7	7,1	12,6	22,3	56,5
8	8	11,5	19,6	58,5
9	10	10,1	16,15	62,5
10	12,5	8,4	12,9	65,2
11	20,0	6,0	8,0	75,0
12	23,6	5,35	6,75	79,5
13	25,0	5,1	6,45	79,0
14	27,0	4,9	6,0	81,5
15	37,6	3,4	4,2	80,2
16	47,6	2,7	3,35	80,5
17	58,8	2,2	2,75	79,3
18	75,8	1,68	2,1	80,1

La baisse prématurée du rendement pour les rapports inférieurs à 23 s'explique par le mauvais contact entre les produits mis en oeuvre. Nous avons déjà constaté (§ 4, c) avec le chlorure de potassium, que ce n'est qu'au-dessus du rapport 20 qu'on atteint à 150° un rendement supérieur à 98 %. En-dessous du rapport moléculaire de 7 la sublimation d'une partie de l'acide borique mis en oeuvre intervient aussi pour faire baisser le rendement comme nous l'avons déjà vu dans le cas du chlorure de potassium.

Le rendement de 80 % de ClNa transformé bien constant dans un assez grand domaine, indique donc que 20 % du ClNa se sont fixés au pentaborate obtenu. L'excès d'acide borique attaque par la suite le composé formé et finit à la longue par libérer tout l'acide chlorhydrique du chlorure.

Nous avons 80 % ou 4/5 de ClNa transformé en borate et 1/5 de ClNa non transformé. La proportion est donc de

$2Na^2O$ pour 1 ClNa, d'où l'on obtient la formule (puisque c'est le pentaborate qui se forme) $[5B^2O^3.Na^2O]^2.ClNa$.

Ce corps en présence de chlorure de sodium est stable jusque vers 200°, température à laquelle il commence à perdre un peu d'acide borique (voir § 6, a). En présence d'acide borique il est démoli assez rapidement, même à 150°. Ainsi le rendement de 80 % en chlorure transformé est atteint en 20 minutes; il faut 4 heures pour atteindre 99 %, c'est-à dire pour détruire complètement le chloroborate.

Nous saisissons donc bien le rôle du chlorure de sodium qui stabilise le pentaborate en formant un chloroborate. Dans le cas du nitrate, le pentaborate de sodium n'est plus stabilisé et sans doute se décompose aussi vite qu'il se forme pour donner le triborate.

On connaît de nombreux chloroborates alcalino terreux ou de métaux tels que Mg, Zn, Cd, Ni, Co, Fe, Mn, Pb, etc., mais aucun n'a encore été signalé pour les métaux alcalins. Il serait très intéressant d'essayer d'isoler ce chloroborate de sodium, notre méthode ne permettant pas de le préparer à l'état pur, puisque nous l'obtenons en présence d'un excès de chlorure de sodium ou d'acide borique et dans ce dernier cas déjà partiellement décomposé. L'étude des systèmes $5B^2O^3.Na^2O$—ClNa et H^2O—$5B^2O^3Na^2O$—ClNa apportera peut-être des renseignements intéressants. Cette étude a d'ailleurs été entreprise par M. Rollet.

§ 13. — L'ensemble de cette étude de l'action de l'acide borique sur les chlorures et nitrates alcalins nous permet de tirer les conclusions suivantes.

Dans un courant de vapeur d'eau l'acide borique déplace facilement l'acide chlorhydrique des chlorures et l'acide nitrique des nitrates alcalins. La réaction, très lente, commence déjà vers la température de 107°; elle ne devient rapide que vers 120 ou 130°.

La réaction se produisant en milieu hétérogène n'est sensiblement complète (99 %) que lorsque l'un des constituants est en excès notable par rapport à l'autre. Il se produit toujours au cours de la réaction l'entraînement par la vapeur d'eau d'une fraction d'acide borique qui ainsi échappe à la réaction.

Les chlorures et nitrates de potassium et de lithium, les chlorures de rubidium et de coesium donnent directement

naissance au pentaborate correspondant $5B^2O^3.M^2O$. Le chlorure de sodium donne aussi le pentaborate; par contre le nitrate de sodium mène immédiatement au triborate; ce fait souligne le rôle du chlorure de sodium qui stabilise le pentaborate de sodium en donnant naissance à un chloroborate dont la formule nous paraît être

$$[5B^2O^3.Na^2O]^2\ ClNa.$$

Les borates acides, traités à chaud par la vapeur d'eau se démolissent en libérant de l'acide borique entraîné par la vapeur d'eau et donnent un borate plus riche en alcali. Le terme semble être le monoborate qui est le borate neutre. Avec le pentaborate de potassium la décomposition commence au-dessus de 200°, mais elle ne devient notable que vers 600°. Le pentaborate de lithium se décompose déjà de façon appréciable vers 150°.

Le chloroborate de sodium en présence de chlorure se décompose lentement vers 200°. L'acide borique l'attaque en-dessous de 150°.

CHAPITRE II

PREPARATION DE QUELQUES BORATES ALCALINS

§ 1. — Les systèmes ternaires H^2O - B^2O^3 - Na^2O et H^2O - B^2O^3 - $(NH^4)^2O$ ont été étudiés en détail, par contre on trouve des lacunes considérables dans l'étude des borates de potassium, de rubidium et de coesium.

Si les borates de sodium et d'ammonium sont bien connus, peut-être doit-on en rechercher la cause dans les besoins de l'industrie du borax qui a incité les chercheurs à entreprendre de nombreux travaux, parmi lesquels se distinguent surtout ceux de Sborgi et de ses élèves (4-8-9).

Le système H^2O - B^2O^3 - K^2O a été étudié à la température unique de 30° par Dugelsky (10); aucune isotherme n'a été établie pour les systèmes H^2O—B^2O^3—Rb^2O et H^2O—B^2O^3-Cs^2O. Reissig (11) a cependant obtenu le diborate de rubidium : $2B^2O^3.Rb^2O.6H^2O$, Rosenheim (12) le pentaborate $5B^2O^3.Rb^2O.10H^2O$.

On a préparé quelques borates en mélangeant des solutions alcooliques de bases et d'acide borique. Par exemple Reischle (13) obtient ainsi des borates anhydres tels que B^2O^3. Li^2O, $2B^2O^3$. Rb^2O, $2B^2O^3.Na^2O$ et $3B^2O^3.Cs^2O$.

Nous avons repris ces essais de préparation de borates en milieu alcoolique, afin de voir s'il est possible d'isoler des espèces chimiques bien définies. Nous avons étudié ensuite à la température de 18° les systèmes ternaires H^2O - B^2O^3 - Rb^2O et H^2O - B^2O^3 - Cs^2O.

Préparation des hydroxydes alcalins

§ 2. — Pour la préparation des borates alcalins en solution aqueuse, on peut dans le cas d'un rapport $\frac{B^2O}{M^2O}$ supérieur à 2, se servir d'acide borique et de carbonate alcalin. On chasse alors à l'ébullition tout l'acide carbonique. Pour des borates plus basiques on est obligé de s'adresser à l'hydroxyde, le carbonate n'étant dans ces conditions qu'incomplètement détruit par l'acide borique. D'autre part l'étude de la formation de borates en milieu alcoolique n'est guère possible qu'à partir de l'acide borique et de l'hydroxyde.

Si l'on trouve facilement la soude et la potasse caustiques pures dans le commerce, il n'en est pas de même de la rubidine et de la coesine. Au laboratoire on prépare généralement ces hydroxydes par double décomposition :

$$Ba(OH)^2 + SO^4M^2 \longrightarrow SO^4Ba + 2MOH$$

On obtient ainsi une solution étendue d'hydroxyde qu'il est assez difficile d'obtenir pure; en particulier on évite péniblement la carbonatation.

Pour préparer la rubidine et la coesine pures nous nous sommes adressé à une méthode électro-chimique qui paraît bien n'avoir pas encore été utilisée dans ces deux cas. Une solution concentrée du carbonate est électrolysée avec une cathode de mercure. L'amalgame obtenu est ensuite traité par l'eau pure.

L'électrolyseur est constitué par un tube de verre de 4 cm de diamètre muni d'un robinet à sa partie inférieure. L'anode est en platine poli, la cathode est constituée par du mercure purifié par distillation dans le vide. Un fil de platine isolé dans un tube de verre amène le courant au mercure.

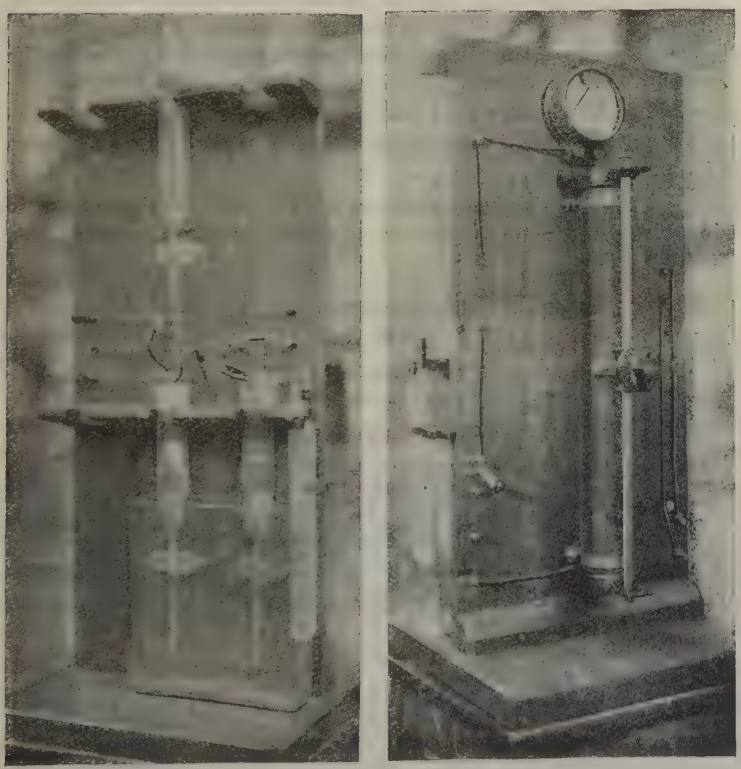


Fig. 12

Un bouchon de caoutchouc supporte l'anode et un tube destiné à l'introduction du mercure ou de la solution. Le bouchon a été traité préalablement par une solution bouillante de potasse caustique. Un rhéostat fixé à la partie postérieure d'une planche servant de support permet de régler l'intensité (1,5 à 2 ampères) du courant d'électrolyse qui est fourni par une batterie d'accumulateurs de 12 volts.

L'amalgame est décomposé par l'eau dans un tube identique à l'électrolyseur, mais mis à l'abri du gaz carbonique de l'air, par un tube en U rempli de morceaux de potasse caustique fondue. L'orifice d'introduction, pour éviter des rentrées d'air, est soigneusement bouché. La pile ainsi constituée est branchée sur un voltmètre permettant de contrôler la décomposition.

Le transvasement de l'amalgame ou de la solution est facilité par l'installation que montre la figure 12.

Afin de gagner du temps on peut utiliser un troisième tube faisant office de réservoir de mercure. On peut alors réaliser une électrolyse en même temps que la destruction de l'amalgame produit par l'électrolyse précédente.

La décomposition de l'amalgame est lente (10 heures en moyenne); le mercure est de nouveau introduit dans l'électrolyseur et on répète l'opération jusqu'à concentration suffisante de la solution. Pour fixer les idées nous indiquerons que dans le cas du coesium 8 opérations successives nous ont donné 60 cm^3 d'une solution 1,73 N, c'est à-dire contenant 15,6 gr. de CsOH.

La solution alcaline obtenue est limpide, et bien exempte de carbonate; le résidu de l'évaporation est blanc même après fusion.

PREMIERE PARTIE

Essais de préparation des borates alcalins en milieu alcoolique

§ 1. — On trouve dans la littérature scientifique quelques esssais d'obtention de borates en milieu alcoolique. On a cherché à préparer ainsi des borates qui cristallisent difficilement ou qui ont une grande solubilité dans l'eau, ce qui

est gênant quand on ne possède le sel qu'en très petite quantité.

Pour ces essais on met à réagir l'alcoolate ou une solution alcoolique d'hydroxyde avec une solution alcoolique d'acide borique (Reischle). Dans d'autres cas une solution aqueuse concentrée de borate est traitée par de grandes quantités d'alcool (Filsinger) (14).

Il ne s'agit là que d'essais isolés et peu certains; en particulier la composition de la solution ou des mélanges employés n'est presque jamais indiquée.

Nous avons étudié l'action de la solution alcoolique d'acide borique sur les solutions alcooliques de KOH, RbOH, CsOH, LiOH et NaOH.

Voici en quelques mots notre mode opératoire. La base bien déshydratée par chauffage jusqu'à l'état d'hydroxyde MOH est mise en solution dans l'alcool dit absolu. Dans un flacon susceptible d'être bouché à l'émeri on introduit une certaine quantité de solution identique pour tous les essais. On ajoute un certain volume d'alcool absolu en s'arrangeant que la quantité totale d'alcool reste la même dans tous les essais d'une même série. On introduit enfin la solution d'acide borique dans une proportion qui varie en général depuis le rapport $\frac{BO^3H^3}{MOH} = 0{,}3$ jusqu'à 15. On agite le flacon par les secousses obtenues au moyen d'un mouvement rapide de va et vient. L'agitation dure une quinzaine d'heures; la température est celle du laboratoire. Dans certains cas où l'agitation est moins prolongée on utilise un simple agitateur rotatif.

Le précipité formé est filtré sur un creuset Gooch au papier filtre; on comprime et on aspire de façon à éliminer le plus d'eaux mères possible. On lave très rapidement et une fois seulement avec quelques cm^3 d'alcool.

L'analyse est faite par titrage; on neutralise l'alcali par l'acide chlorhydrique décinormal en présence de l'indicateur méthylorange. A cette solution on ajoute de grandes quantités de glycérine bien neutralisée ou de la mannite et on titre l'acide borique avec de la soude décinormale en présence de phénolphtaléine. Le titre de la solution de soude est déterminé par rapport à l'acide borique (15).

Pour exprimer les résultats nous utilisons le mode de représentation suivant. On porte sur deux axes parallèles et d'écartement quelconque la composition du mélange initial et la composition du précipité; ces compositions sont exprimées par le rapport $\frac{B^2O^3}{M^2O}$. On joint les deux points d'une même expérience par une flèche dirigée vers le point du précipité. On obtient ainsi un faisceau de flèches. Un tel diagramme ne met bien en évidence que les cas où le précipité a la même composition que le mélange initial.

Considérons le cas simple correspondant au dépôt d'espèces chimiques pures et bien cristallisées, possédant une solubilité congruante. Un faisceau convergeant de flèches doit indiquer sur notre diagramme l'espèce chimique qui se dépose avec sensiblement sa composition théorique, car on l'a débarassée à peu près de ses eaux mères. Un faisceau divergent de flèches indiquera les zones où deux phases coexistent en équilibre.

En fait les phénomènes semblent bien plus compliqués. Il peut se former par exemple des cristaux mixtes, ou encore, et il semble bien que ce soit le cas général, il y a apparition d'un précipité gelatineux et des phénomènes d'absorption donnant au faisceau une faible convergence. Dans ce dernier cas le précipité peut être produit en milieu concentré ou dilué (la quantité d'alcool allant du simple au quintuple pour la même masse de borate), la direction des flèches reste approximativement la même. Il en est de même si le précipité est essoré à la trompe sans être lavé ou au contraire lavé à trois ou quatre reprises par de petites quantités d'alcool.

Les borates formés sont peu solubles dans l'alcool. Nous avons donc un gros volume de ce liquide pour une masse minime de borate; ceci a son importance vis-à-vis de l'eau susceptible de se mélanger à l'alcool. L'acide borique contient de l'eau ($B^2O^3.3H^2O$) et d'autre part la réaction de neutralisation en libère encore. On n'est donc pas dans un milieu exempt d'eau, mais la teneur reste faible et de l'ordre de 2 ou 3 % dans la majorité des cas. Dans quelques essais l'acide borique est remplacé par l'acide métaborique $B^2O^3.H^2O$ en solution alcoolique; les résultats sont identiques.

Nous n'avons pas songé à entreprendre l'étude des systèmes quaternaires $B^2O^3 - M^2O - C^2H^5OH - H^2O$. Nous nous

sommes contenté de faire varier le rapport initial de base et d'acide et d'analyser les précipités obtenus. Cette méthode a l'avantage d'être très rapide; par contre elle ne donne guère que des résultats d'ordre qualitatif.

§ 2. — *Acide borique et potasse en solution alcoolique*

Nous avons réuni les résultats obtenus dans le tableau suivant. Les analyses du précipité essoré ont été faites avec de l'acide chlorhydrique et de la soude titrés.

No. de l'essai	Mélange initial $\frac{B^2O^3}{K^2O}$	Précipité obtenu $\frac{B^2O^3}{K^2O}$
1	0,8	1,11
2	0,9	1,20
3	1,0	1,30
4	1,15	1,47
5	1,3	1,52
6	1,6	1,86
7	1,8	1,94
8	2,0	2,00
9	2,3	2,09
10	2,6	2,22
11	2,8	2,24
12	3,0	2,41
13	3,6	2,45
14	3,82	2,48
15	4,0	2,52
16	4,3	2,61
17	4,6	2,65
18	5,0	2,68
19	5,3	2,82
20	8,0	3,56
21	12,0	3,68
22	20,0	3,85
23	40,0	3,94

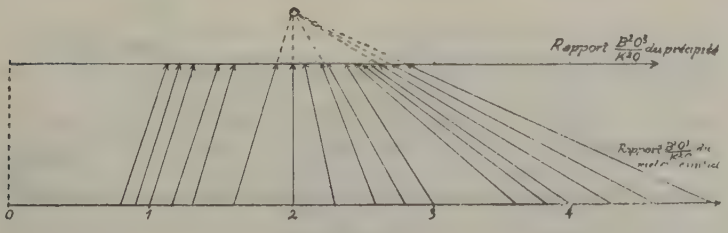


Fig. 13.

Le précipité très volumineux présente l'aspect d'un gel, il est extrêmement soluble dans l'eau. Un courant d'air sec à température ordinaire le transforme en un produit pulvérulent exempt d'alcool et d'eau. Un simple coup d'oeil sur le diagramme montre l'allure du phénomène. Dans un seul cas seulement le précipité possède le même rapport $\frac{B^2O^3}{K^2O}$ que « l'ensemble » dont on est parti. C'est le cas du diborate de potassium $2B^2O^3.K^2O$. Il semble que ce diborate qui est fort bien connu par ailleurs joue ici un rôle important, mais que l'état colloïdal du précipité empêche dans la plupart des cas de l'obtenir à peu près pur, comme le montre la faible convergence des flèches du graphique. Les prolongements des flèches cependant se coupent assez bien à la composition $2B^2O^3.K^2O$.

§ 3. — *Acide borique et rubidine en solution alcoolique*

No. de l'essai	Mélange initial $\frac{B^2O^3}{Rb^2O}$	Précipité obtenu $\frac{B^2O^3}{Rb^2O}$
1	0,5	1,16
2	1,0	1,48
3	1,8	1,90
4	2,0	2,00
5	2,4	2,20
6	3,0	2,55
7	4,0	3,13
8	4,5	3,45
9	5,0	3,78
10	5,2	3,85
11	8,0	4,45

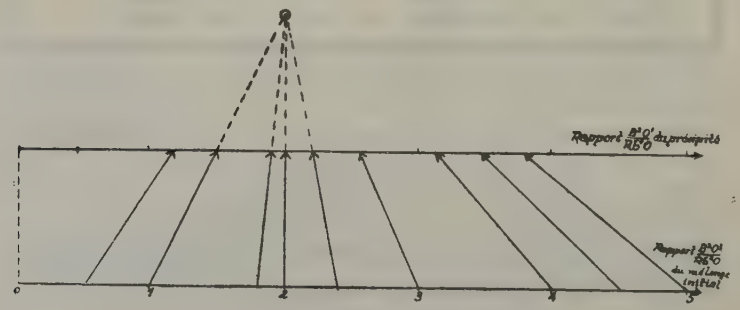


Fig. 14

On voit que les résultats sont analogues à ceux obtenus avec la potasse. Le précipité a le même aspect. L'ensemble ayant la même composition que le dépôt, correspond à la proportion $2B^2O^3.Rb^2O$. Reischle avait déjà obtenu le diborate de rubidium en milieu alcoolique. Il est probable qu'il est parti des proportions théoriques pour obtenir ce borate, car toute autre proportion donne un produit qui même après lavage conserve encore une composition différente de celle du diborate.

§ 4. — *Acide borique et coesine en solution alcoolique*

No. de l'essai	Mélange initial $\frac{B^2O^3}{Cs^2O}$	Précipité obtenu $\frac{B^2O^3}{Cs^2O}$
1	0,25	0,55
2	1,00	1,40
3	2,00	2,09
4	3,00	3,70
5	3,20	3,78
6	4,00	4,61
7	5,00	5,0
8	10,00	5,0
9	15,00	4,99

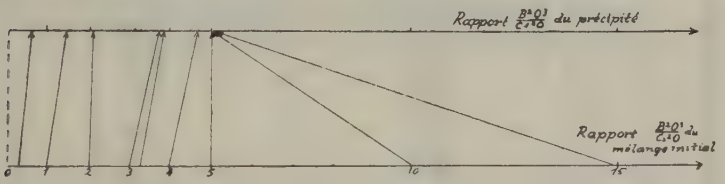


Fig. 15

Les précipités obtenus en partant de mélanges dans les rapports $\frac{B^2O^3}{Cs^2O}$ compris entre 0,25 et 3 ne permettent pas de conclure à l'existence d'un borate quelconque de coesium. Pour des rapports $\frac{B^2O^3}{Cs^2O}$ allant de 4 à 15 le pentaborate se forme et le faisceau de flèches, comme le montre le diagramme de la figure converge bien sur l'axe portant la composition des précipités pour le rapport $\frac{B^2O^3}{Cs^2O} = 5$. Tandis qu'avec des rapports initiaux inférieurs à 5 apparaissent des

précipités volumineux, il n'en est plus de même pour des rapports égaux ou supérieurs à 5. Dans ces cas on obtient une fine poudre blanche qui, après un lavage superficiel donne un rapport $\frac{B^2O^3}{Cs^2O} = 5$. Le pentaborate de coesium obtenu est anhydre.

Au cours de ces essais de préparation de borates en milieu alcoolique, Reischle déclare obtenir un triborate $3B^2O^3.Cs^2O$. Il ne nous paraît pas possible de conclure à l'existence de ce borate.

§ 5. — *Acide borique et lithine en solution alcoolique*

La lithine n'a été chauffée que vers 300° de façon à éviter la formation d'oxyde de lithium. Cette lithine est peu soluble dans l'alcool. La solution saturée à température ordinaire est approximativement demi normale.

No. de l'essai	Mélange initial $\frac{B^2O^3}{Li^2O}$	Précipité obtenu $\frac{B^2O^3}{Li^2O}$
1	0,1	0,78
2	0,2	0,92
3	0,3	0,97
4	0,42	1,01
5	0,75	0,97
6	1,0	1,00
7	1,06	1,00
8	1,59	1,03
9	2,12	1,07
10	2,4	1,65
11	2,65	1,71
12	2,7	1,83
13	2,8	1,88
14	3,0	1,89
15	4,0	1,93
16	4,25	2,00
17	5,0	2,06
18	6,4	2,12
19	8,0	2,16

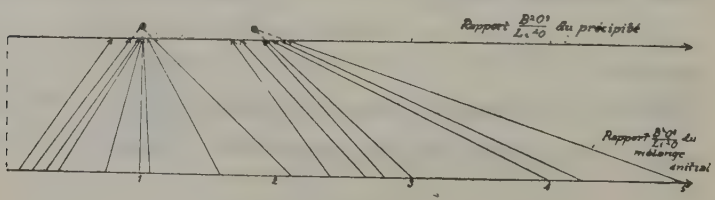


Fig. 16

Depuis le mélange de composition $\frac{B^2O^3}{Li^2O} = 0,3$ jusqu'à celui de 2, on obtient toujours un précipité ayant la composition du monoborate de lithium; son aspect est comparable à celui du pentaborate de coesium obtenu en milieu alcoolique : c'est une poudre fine facile à séparer de l'eau mère. Mais lorsqu'on augmente la proportion d'acide borique, il se forme un précipité volumineux, difficile à filtrer, comme dans le cas du potassium et du rubidium. Le faisceau de flèches converge ensuite, mais sans montrer la présence de solution ayant la composition du précipité. La convergence semble se produire vers le diborate $2B^2O^3.Li^2O$.

On obtient donc très nettement le monoborate de lithium, probablement à l'état cristallisé; peut-être se forme-t-il aussi le diborate de lithium, ce borate possédant alors une solubilité non congruante.

En traitant le précipité gelatineux ayant une composition voisine de diborate par de l'alcool, on obtient le monoborate de lithium.

§ 6. — *Acide borique et soude en solution alcoolique*

No de l'essai	Mélange initial $\frac{B^2O^3}{Na^2O}$	Précipité obtenu $\frac{B^2O^3}{Na^2O}$
1	0,6	0,77
2	0,8	1,05
3	0,9	1,11
4	1,0	1,30
5	1,15	1,44
6	1 3	1,49
7	1,5	1,57
8	1,64	1,64
9	1,7	1,67
10	1,8	1,74
11	2,0	1,84
12	2,3	1,98
13	2,5	2,05
14	3,1	2,40
15	3,6	2,62
16	4,0	2,89
17	5,5	3,40
18	6,0	3,65
19	18,0	4,15

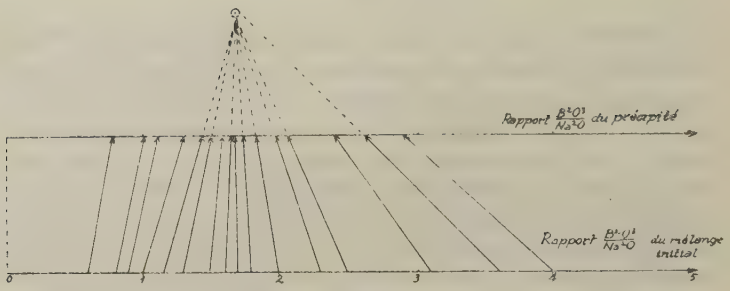


Fig. 17

Le précipité qui a la composition du mélange initial montre la composition 1,64 $B^2O^3.Na^2O$. L'ensemble des flèches converge assez bien vers:

1,6 $B^2O^3.Na^2O$

Les précipités repris par l'alcool absolu et agités une vingtaine d'heures dans des flacons bouchés à l'émeri évoluent un peu vers la composition constante (1,64). Un deuxième traitement à l'alcool accentue encore l'évolution. Le tableau suivant indique quelques résultats.

	Composition du mélange initial	Composition du précipité	Composition du précipité aprés le 1er traitement	Composition du précipité après le 2e traitement
1	1,30	1,49	1,54	1,58
2	1,50	1,55	1,57	1,59
3	1,62	1,63	1,63	1,64
4	1,70	1,68	1,66	1,65
5	2,00	1,83	1,73	1,69

La faible solubilité dans l'alcool du précipité passe par un minimum vers la composition 1,5.

Traitons un grand nombre de fois par l'alcool les précipités obtenus à partir de deux mélanges initiaux ayant la composition $\frac{B^2O^3}{Na^2O} = 1{,}55$ et 1,70. Pour chaque traitement l'agitation est maintenue de 20 à 40 heures. Au bout du troisième traitement par l'alcool les deux précipités ont alors la même composition. Après six opérations la composition est toujours la même, à savoir 1,64 ou 1,65. La masse du produit diminue bien entendu à chaque traitement par suite de la dissolution dans l'alcool d'une partie du produit.

La composition 1,64 ou 1,65 se maintient donc bien constante en dépit des traitements successifs par l'alcool dit absolu et de l'agitation énergique.

Toutes les expériences qui viennent d'être décrites ont été faites à la température du laboratoire, c'est à-dire entre 15° et 20°.

Nous avons essayé de voir si la température est susceptible de faire varier la valeur de la composition constante. Nous avons réalisé deux séries d'essais en chauffant les flacons bouchés à l'émeri contenant le mélange mis en oeuvre.

Ces flacons chauffés électriquement sont placés dans des caissettes bourrées d'amiante et disposés sur le chariot de l'agitateur à secousses.

A 50° les flèches du diagramme convergent encore vers la composition 1,6 et le précipité qui a la même composition que le mélange initial correspond aussi au rapport $\frac{B^2O^3}{Na^2O} = 1,65$

A 70° les résultats sont identiques: le précipité qui a la même composition que le mélange initial correspond à la proportion $\frac{B^2O^3}{Na^2O} = 1,64$ ou 1,65.

Entre 20 et 70° la température n'a donc pas d'influence.

Si nous supposons que la composition constante 1,64 à 1,65 met en évidence une espèce chimique définie, on constate que la formule simple qui se rapproche le plus est alors $5B^2O^3.3Na^2O$, c'est-à-dire $\frac{B^2O^3}{Na^2O} = 1,666$.

§ 7. — L'étude de la formation des borates alcalins en milieu alcoolique nous montre qu'à la température ordinaire, seuls le monoborate de lithium $B^2O^3.Li^2O$ et le pentaborate de coesium $5B^2O^3.Cs^2O$ prennent naissance de façon indiscutable.

Dans les autres cas il se forme un gel et l'interprétation des résultats devient délicate. Le mélange initial a la même composition que le précipité pour des rapports moléculaires de

$$\frac{B^2O^3}{K^2O} = 2,00$$

$$\frac{B^2O^3}{Rb^2O} = 2,00$$

$$\frac{B^2O^3}{Na^2O} = 1,64 \text{ ou } 1,65$$

En admettant qu'avec le potassium et le rubidium les phénomènes correspondant à la formation de diborate, on est amené à considérer dans le cas du sodium l'existence d'un borate répondant à la formule

$$5B^2O^3.3Na^2O \quad \left(\frac{B^2O^3}{Na^2O} = 1{,}666\right).$$

C'est le sel neutre d'un acide $B^5O^9H^3$ dont l'existence a été admise par Auger (16) qui en isola le sel $B^5O^9Na^2H$. Le sel le plus acide $B^5O^9NaH^2$ est bien connu et correspond au pentaborate de sodium que l'étude du système ternaire H^2O - B^2O^3 - Na^2O met en évidence.

Notons encore l'existence d'un minerai, la boronatrocalcite qui répond à la formule :

$$5B^2O^3.2CaO.Na^2O.16H^2O.$$

C'est un sel mixte de calcium et de sodium bien analogue au composé du sodium qui paraît se faire au sein de l'alcool.

La boronatrocalcite a d'ailleurs été obtenue au laboratoire (17) par mélange d'une solution de borax et d'une solution de chlorure de calcium. Le précipité amorphe d'abord, se transforme au bout de 15 à 30 jours en de fines aiguilles cristallines.

DEUXIEME PARTIE

SYSTEMES TERNAIRES

§ 1. — Nous nous sommes proposés d'effectuer la détermination de l'isotherme 18° de deux systèmes qui n'ont pas encore été étudiés H^2O—B^2O^3—Rb^2O et H^2O—B^2O^3—Cs^2O

Mode opératoire. — La substance est mise dans des petits tubes d'un volume de 10 cm^3. Ces tubes comportent un bouchon à l'émeri; ils sont tarés préalablement et disposés dans un thermostat. Un petit agitateur rotatif plonge dans chaque tube.

Après décantation, le prélèvement se fait au moyen d'une pipette spéciale qui rend de bons services. (Fig. 18).

Fig. 18

C'est une pipette d'environ 5 cm³ susceptible d'être obturée à sa partie inférieure par une petite ampoule rodée et remplie de mercure. Elle permet de travailler avec des quantités minimes de solution. Un petit morceau de papier à filtrer maintenu par un fil de platine filtre la solution aspirée dans la pipette.

Exemple d'une détermination de solubilité

Poids de la solution 0,8316 gr.

HCl $\frac{N}{10}$	19,85 cm³
NaOH $\frac{N}{10}$	27,75 cm³

$$\frac{19{,}85 \cdot 140{,}8 \cdot 100}{0{,}8316 \cdot 10.000} = 33{,}60\ \%\ Cs^2O$$

$$\frac{22{,}75 \cdot 34{,}9 \cdot 100}{0{,}8316 \cdot 10.000} = 11{,}64\ \%\ B^2O^3$$

par différence : 54,76 % H^2O

On élimine par aspiration la majeure partie de la solution restante et le tube bouché à l'émeri est pesé pour la détermination du « reste ».

Poids du reste 1.0719 gr.

HCl $\frac{N}{10}$	32,10 cm³
NaOH $\frac{N}{10}$	54,85 cm³

$$\frac{32{,}10 \cdot 140{,}8 \cdot 100}{1{,}0719 \cdot 10.000} = 42{,}2\ \%\ Cs^2O$$

$$\frac{54{,}85 \cdot 34{,}9 \cdot 100}{1{,}0719 \cdot 10.000} = 17{,}85\ \%\ B^2O^3$$

par différence : 39,95 % H^2O

Les isothermes n'ont pas été complétées vers les régions très riches en rubidine et en coesine à cause de la forte solubilité des sels et de notre pénurie en produit.

Les hydrates ont été pour la plupart déterminés par la méthode des restes; dans les cas douteux, l'étude de la déshydratation des sels nous a permis de trancher la question.

§ 2. Système ternaire H^2O-B^2O^3-Rb^2O.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau qui suit:

Isotherme 18°

No	Solution		Reste		Phases solides
	B^2O^3 %	Rb^2O %	B^2O^3 %	Rb^2O %	
1	2,50	0,00			BO^3H^3
2	2,90	0,39	20,1	1,8	$BO^3H^3 + 5B^2O^3.Rb^2O.8H^2O$
3	2,89	0,40	18,2	1,9	»
4	2,87	0,41	18,8	2,2	»
5	2,09	0,47			$5B^2O^3.Rb^2O.8H^2O$
6	1,72	0,80			»
7	1,67	0,90			»
8	2,20	2,02			»
9	6,23	7,95	17,8	13,1	»
10	8,94	11,60	19,8	20,1	$5B^2O^3.Rb^2O.8H^2O + 2B^2O^3.Rb^2O.5H^2O$
11	8,95	11,60			» » »
12	8,35	11,12			$2B^2O^3.Rb^2O.5H^2O$
13	7,03	11,0			»
14	6,86	12,98			»
15	6,82	13,05			»
16	7,90	17,7			»
17	8 52	20,4	17,1	28,9	»
18	9,44	23,4			»
19	15,1	39 8	19,5	41,2	»
20	17,9	47,6			$2B^2O^3.Rb^2O.5H^2O + B^2O^3.Rb^2O\ 2{,}5H^2O$
21	18,0	47,6	21,1	48,8	» » »
22	17,8	47,5			$B^2O^3.Rb^2O.2{,}5H^2O$
23	15,55	46,6			»
24	12,77	46,5			»
25	7,98	50,6	21,4	53,4	»

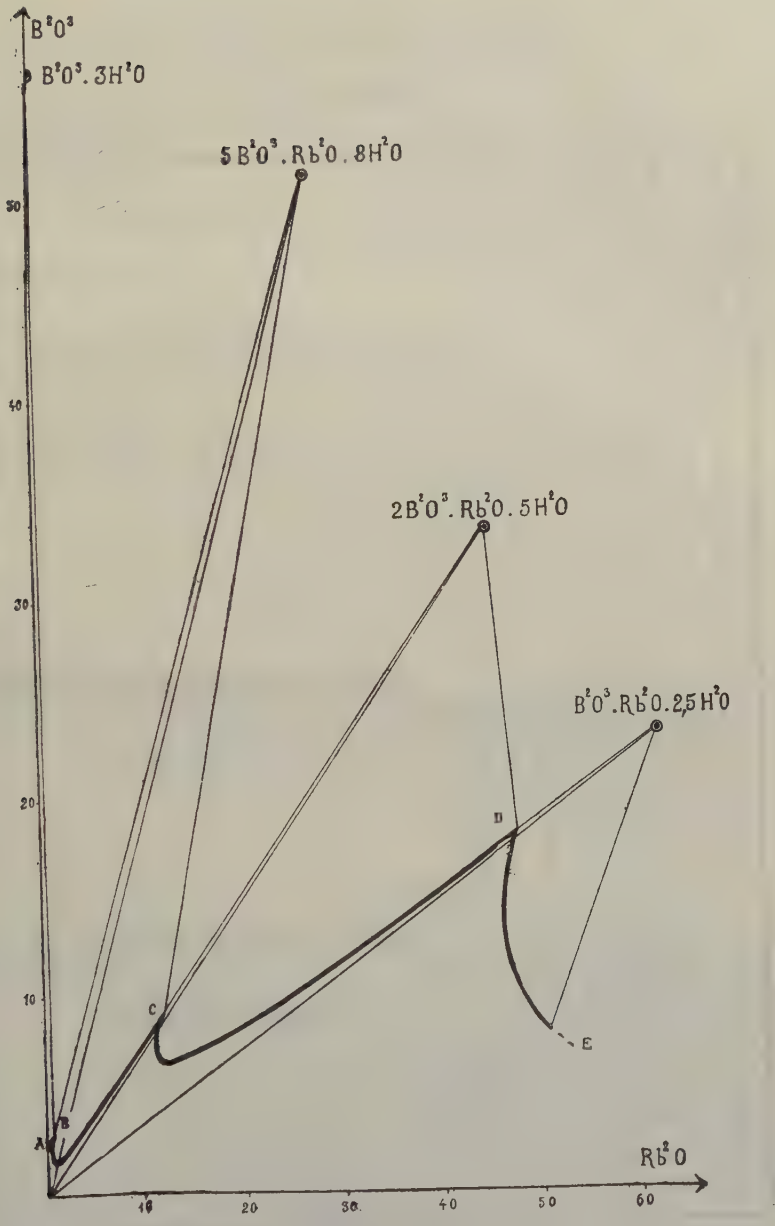

B²O³
B²O³.3H²O
5B²O³.Rb²O.8H²O
2B²O³.Rb²O.5H²O
B²O³.Rb²O.2,5H²O
A
B
C
D
E
Rb²O
10
20
30
40
50
60

Fig. 19

§ 3. Système ternaire H^2O-B^2O^3-Cs^2O.

Isotherme 18 °

No	Solution B^2O^3 %	Solution Cs^2O %	Reste B^2O^3 %	Reste Cs^2O %	Phases solides
1	2,50	0,00			BO^3H^3
2	2,98	0,59			$BO^3H^3 + 5B^2O^3.Cs^2O.8H^2O$
3	3,01	0,59	20,10	4,9	»
4	3,02	0,58			»
5	2,98	0,51	13,70	9,8	$5B^2O^3.Cs^2O.8H^2O$
6	2,63	0,63	12,95	9,3	»
7	1,95	0,59	14,36	10,9	»
8	1,29	1,04	16,4	13,3	»
9	2,83	5.11	16,27	15,1	»
10	8,27	17,05	16,72	21,7	»
11	15,47	31,98			$5B^2O^3.Cs^2O.8H^2O + 2B^2O^3.Cs^2O.5H^2O$
12	15,48	32,00	21,72	36,3	»
13	15,4	31,8			$2B^2O^3.Cs^2O.5H^2O$
14	14,9	31,4	20,58	42,0	»
15	14,28	31,2			»
16	11,83	32,5			»
17	11,64	33,6	17,85	42,2	»
18	12,12	35,5			$2B^2O^3.Cs^2O.5H^2O + B^2O^3.Cs^2O.7H^2O$
19	12,14	35,6	15,91	45,2	»
20	10,01	30,4			$B^2O^3.Cs^2O.7H^2O$
21	7,3	29,5	10,2	41,3	»
22	3,49	34,8	8,54	46,0	»
23	3,0	35,2	7,18	45,7	»
24	2,85	35,35			»

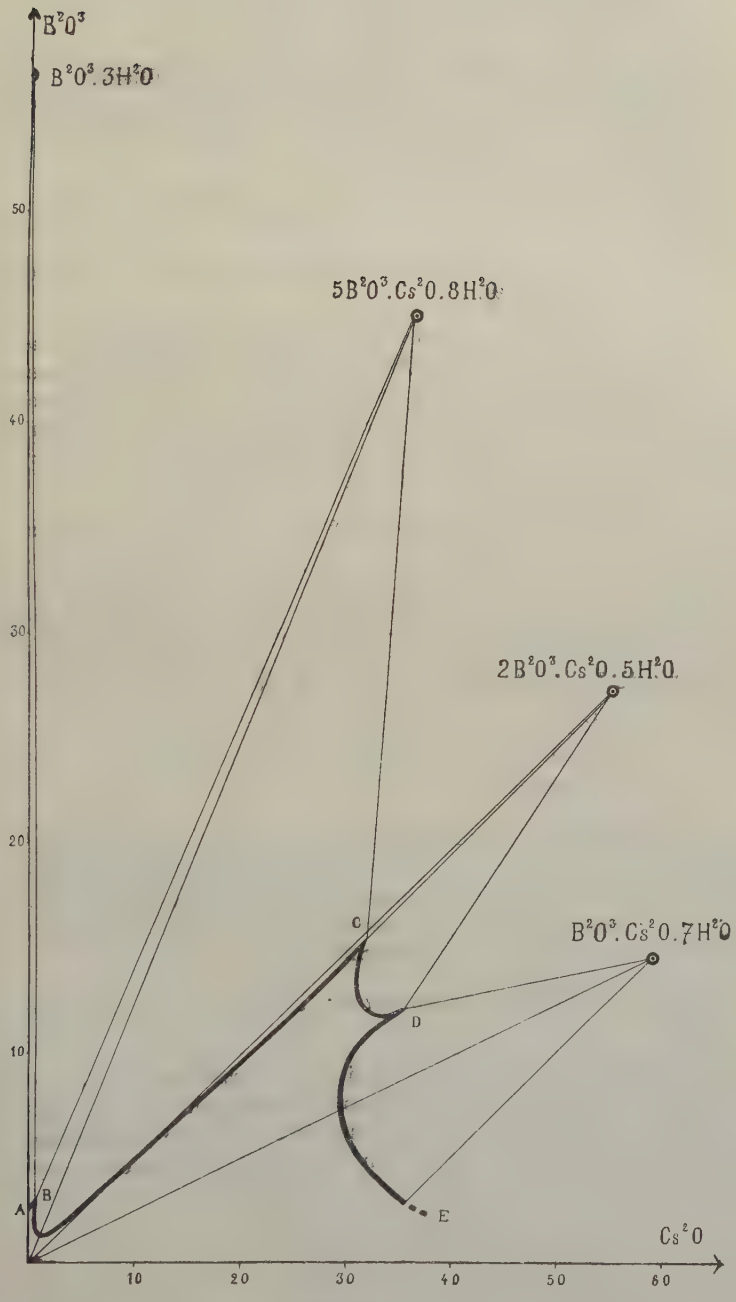

B^2O^3
$B^2O^3.3H^2O$
$5B^2O^3.Cs^2O.8H^2O$
$2B^2O^3.Cs^2O.5H^2O$
$B^2O^3.Cs^2O.7H^2O$
A
B
C
D
E
Cs^2O
50
40
30
20
10
10
20
30
40
50
60

Fig. 20

La figure 19 montre dans un système de deux axes rectangulaires l'allure de l'isotherme.

Le long de la courbe A B l'acide borique se dépose

de B en C c'est le pentaborate $5B^2O^3.Rb^2O.8H^2O$

de C en D c'est le diborate $2B^2O^3.Rb^2O.5H^2O$

de D en E c'est le monoborate $B^2O^3.Rb^2O.2{,}5H^2O$

Tous ces sels ont une solubilité congruante.

Nous indiquerons au chapitre suivant quelques propriétés de ces phases solides.

Cette isotherme est tout à fait analogue à celle dressée par Dugelsky pour le système H^2O—B^2O^3—K^2O. Les pentaborates et monoborates de potassium et de rubidium ont des formules semblables, seuls les diborates diffèrent par la quantité d'eau de cristallisation. *Le monoborate de rubidium a été préparé pour la première fois au cours de ces expériences.*

La très grande analogie entre le rubidium et le potassium que cette isotherme souligne bien, nous permet de dire que la branche correspondant au dépôt du monoborate de rubidium se raccorde très probablement à celle du dépôt de l'hydrate de rubidine.

Le long de la courbe AB sur la figure 20 il se dépose BO^3H^3

de B en C il se dépose $5B^2O^3.Cs^2O.8H^2O$

de C en D il se dépose $2B^2O^3.Cs^2O.5H^2O$

de D en E il se dépose $B^2O^3.Cs^2O.7H^2O$

Le pentaborate et le monoborate ont une solubilité congruante; le diborate a une solubilité non congruante à 18°; son domaine est plus restreint que celui du diborate de rubidium et il est possible qu'il cesse d'exister à d'autres températures que celle de cette isotherme.

Tous ces borates de coesium n'avaient pas encore été signalés.

L'isotherme relative au coesium s'écarte beaucoup par l'allure de celle du rubidium et par conséquent de celle du potassium. Le coesium montre ainsi son caractère particulier qui l'éloigne dans une certaine mesure des autres métaux de son groupe.

L'isotherme ayant été arrêtée à la région E, il ne nous est pas possible d'indiquer si la courbe correspondant au dépôt du borate $B^2O^3.Cs^2O.7H^2O$ se raccorde à celle de l'hydrate de coesine ou bien s'il y a encore formation intermédiaire d'un borate plus basique ou d'un autre hydrate du monoborate. Il est regrettable que le manque de coesine nous ait contraint à arrêter les mesures en E.

Les principales propriétés des trois borates nouveaux de coesium seront indiquées au chapitre suivant.

CHAPITRE III

ETUDE DE QUELQUES BORATES ALCALINS

PREMIERE PARTIE

Phases solides

Dans la deuxième partie du chapitre précédent nous avons obtenu avec les deux systèmes ternaires H^2O—B^2O^3—Rb^2O et H^2O—B^2O^3—Cs^2O six phases solides qui sont des borates bien définis et nouveaux pour la plupart.

Nous avons entrepris l'étude de quelques propriétés de ces corps.

§ 1. *Etude de la déshydratation.* — C'est M. Maurice Winterer qui a bien voulu étudier la déshydratation des borates que nous avons préparés. Qu'il nous soit permis de le remercier de la façon désintéressée avec laquelle il a mené des essais, qui nécessitaient la mise au point d'un appareillage délicat.

La méthode utilisée par M. Winterer est à peu de chose près identique à celle employée par MM. Hackspill et Stempfel (18) pour l'étude des hydroxydes métalliques. Elle consiste à chauffer le sel à étudier dans un vase clos et vide d'air; la pression de la vapeur d'eau est enregistrée photographiquement en fonction du temps.

Le tube contenant la substance est chauffé par un four électrique; il communique avec une cloche de grand volume et un manomètre. A l'intérieur de la branche fermée du manomètre est tendu un fil très fin de platine parcouru par un courant électrique. Le mercure, par la variation de pression produit un changement de longueur de la partie émergeante du fil. La variation de la résistance du fil est alors enregistrée à l'aide d'un galvanomètre enregistreur « Rengade ».

La quantité de substance introduite dans l'appareil doit être telle que la pression de vapeur d'eau produite reste inférieure à 9,1 mm. (Pression de la vapeur saturante à +10°).

La température est mesurée par un couple thermoélectrique placé à l'intérieur du tube de chauffe; il est relié à un deuxième galvanomètre qui enregistre ainsi la température sur le même cylindre que le galvanomètre concernant la pression de vapeur d'eau. Ce dispositif permet d'avoir à chaque instant la température correspondant à la décomposition.

Comme nous le verrons au cours de ce chapitre, cet appareil permet une détermination précise de l'eau de cristallisation d'un sel, même en présence d'humidité ou d'inclusions d'eau mère.

§ 2. *Monoborate de rubidium* $B^2O^3.Rb^2O.2{,}5H^2O$.

C'est une phase solide du système ternaire H^2O-B^2O^3-Rb^2O.

Il n'a pas encore été préparé, ou tout au moins, la littérature scientifique est muette à ce sujet. Le gaz carbonique de l'air déplace l'acide borique des monoborates; il faut donc travailler à l'abri de l'air.

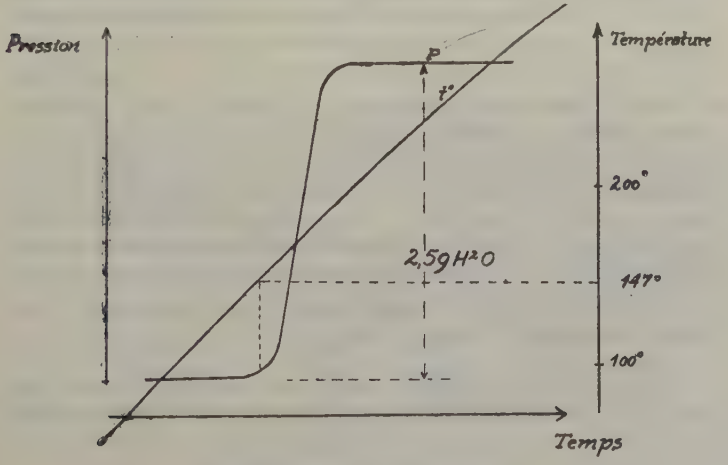
L'analyse nous a donné la composition suivante:

B^2O^3	0,99
Rb^2O	1,00
H^2O	2,62 (par différence)

La solubilité a été déterminée à 18°.

100 gr. d'eau dissolvent 312 gr. de sel hydraté.

Déshydratation. — Elle commence vers la température de 145° et se termine vers 200°. Le départ de l'eau est très rapide et se fait d'une façon continue (figure 21).



Monoborate de rubidium.

Fig. 21

Poids du sel hydraté : 464,2 mgr.
Pression de la vapeur: 7,3 mm; soit 71,3 mgr. H^2O.
Poids du sel après déshydratation: 392,9 mgr.
Formule: $B^2O^3.Rb^2O.2{,}59H^2O$.

Dugelsky (10) propose pour le sel correspondant de potassium la formule $B^2O^3.K^2O.2{,}5H^2O$; nous nous rangerons donc à cette opinion en admettant pour le rubidium la formule $B^2O^3.Rb^2O.2{,}5H^2O$.

§ 3. *Monoborate de coesium* $B^2O^3.Cs^2O.7H^2O$.

C'est une phase solide du système H^2O—B^2O^3—Cs^2O. On ne l'a pas encore signalé. Les cristaux sont des prismes orthorhombiques (*).

La solubilité du sel hydraté dans 100 gr. d'eau est à 18° de 100 gr.

L'analyse nous a donné les compositions suivantes :

B^2O^3	0,98	0,99	0,98
Cs^2O	1,00	1,00	1,00
H^2O	6,72	7,20	8,40

La composition $\frac{B^2O^3}{Cs^2O}$ est bien égale à 1, mais l'eau de cristallisation n'est pas déterminée d'une façon précise. D'autre part, la méthode des restes donne des chiffres compris entre 7 et 8. C'est l'étude de la déshydratation qui devait lever notre incertitude au sujet de l'eau de cristallisation.

Déshydratation. — La première courbe obtenue par M. Winterer montre que l'eau part à peine au dessus de la température ordinaire (vers 35°) Pour la mise en marche de l'expérience il est nécessaire de faire le vide préliminaire sur la substance. On peut donc craindre de perdre ainsi une partie de l'eau de cristallisation. Dans d'autres expériences, le tube de chauffe contenant la substance est refroidi par le mélange neige carbonique-acétone jusqu'au moment où un bon vide est obtenu dans l'appareil. On laisse la substance revenir à la température ordinaire et on constate un léger départ d'eau entre —10° et 0° (fig. 22). Il s'agit d'humidité ou d'inclusion d'eaux-mères. Un palier marque la fin de ce départ. Ensuite à la température de 30 ou 35°, la pression monte brusquement et la déshydratation est terminée à 250°. Ce dernier départ d'eau correspond à $7H^2O$ à 2.10^{-2} près.

(*) C'est M. R. Weil qui a bien voulu examiner les cristaux que nous avons obtenus; qu'il trouve ici l'expression de nos remerciements.

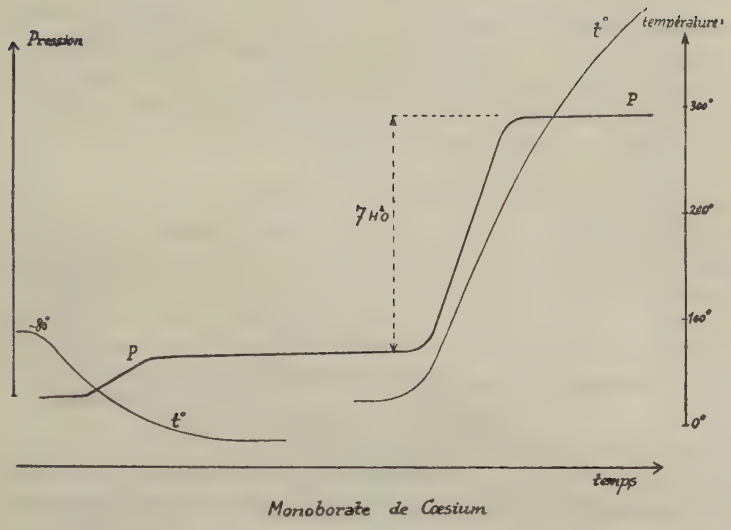


Fig. 22

La courbe « température » se compose de deux branches:

1° les bornes du couple sont inversées et le spot descend de —80° jusqu'à la température ordinaire.

2° Le couple est monté normalement, et la température croît jusqu'aux environs de 400°.

Sur les quatre essais effectués, le calcul de la quantité d'eau, en tenant compte de l'humidité, donne la formule $B^2O^3.Cs^2O.7H^2O$. Le sel diffère donc considérablement des monoborates de rubidium et de potassium par l'eau de cristallisation.

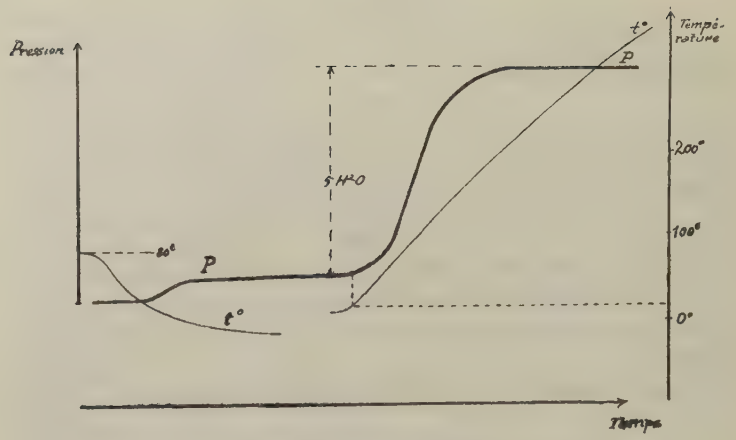
§ 4. *Diborate de rubidium* $2B^2O^3.Rb^2O.5H^2O$. C'est une phase solide du système ternaire H^2O—B^2O^3—Rb^2O.

Reissig (11) l'a déjà isolé et lui a attribué la formule $2B^2O^3.Rb^2O.6H^2O$.

Le diborate de rubidium que nous avons préparé à la température de 18° correspond à la formule $2B^2O^3.Rb^2O.5H^2O$.

L'analyse nous a donné les résultats suivants:

B^2O^3	1,99	1,99	1,98	1,99
Rb^2O	1,00	1,00	1,00	1,00
H^2O	4,97	5,05	5,10	5,06



Diborate de Rubidium

Fig. 23

Le diborate de rubidium diffère du sel correspondant de potassium $2B^2O^3.K^2O.4H^2O$ (Dugelsky) (10) par l'eau de cristallisation. Nous avons d'ailleurs vérifié la formule du diborate de potassium et constaté qu'en effet la composition est bien: $2B^2O^3.K^2O.4H^2O$. Toutefois Dugelsky et Rosenheim et Leyser signalent les hydrates à 5 et à $6H^2O$.

Nous avons pensé qu'un borate de rubidium $2B^2O^3.Rb^2O.4H^2O$ existe peut-être à des températures supérieures à 18°. Toutefois l'analyse thermique ne nous a indiqué aucun point de transformation entre les températures de +10° et de +85°.

Le diborate de rubidium $2B^2O^3.Rb^2O.5H^2O$ et le diborate de potassium $2B^2O^3.K^2O.4H^2O$ ne sont pas isomorphes (R. Weil).

Par contre, comme nous le verrons, le diborate de rubidium et le diborate de coesium sont bien isomorphes et tous deux possèdent cinq molécules d'eau de cristallisation.

La solubilité à 18° du diborate de rubidium est de 36,3 gr. de sel hydraté dans 100 gr. d'eau.

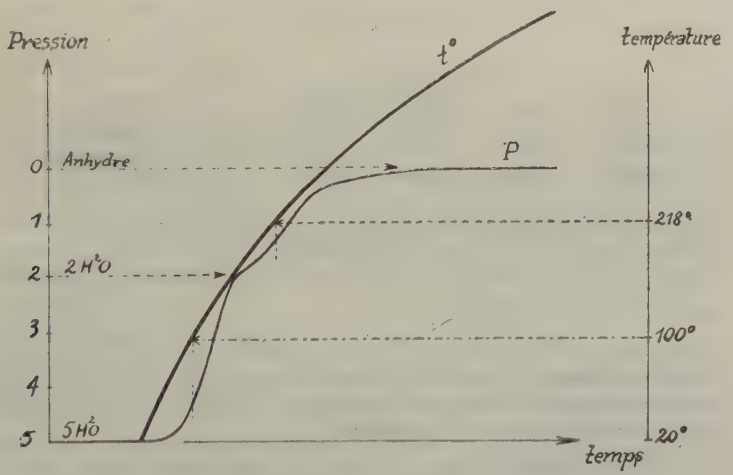
La grande solubilité du sel nous a empêché d'étudier la solubilité à d'autres températures.

Déshydratation. — La déshydratation doit être effectuée avec les mêmes précautions que pour le monoborate de coesium. En effet, dans le vide, l'eau de cristallisation s'échappe dès la température de 25°. La courbe obtenue par M. Winterer (fig. 23) montre que l'on est bien en présence du sel $2B^2O^3.Rb^2O.5H^2O$.

§ 5. *Diborate de coesium* $2B^2O^3.Cs^2O.5H^2O$.

Le diborate de coesium est une phase solide du système ternaire H^2O—B^2O^3—Cs^2O, et cristallise en prismes orthorhombiques. Il n'a pas été préparé avant nous. A 18° sa solubilité est non congruante; ceci explique que nos premiers essais entrepris pour l'obtenir en partant des proportions théoriquement nécessaires, ont toujours donné un mélange de cristaux de pentaborate et de cristaux de diborate.

Le diborate de coesium est isomorphe avec le diborate de rubidium (système orthorhombique) ils se présentent tous deux en prismes, munis de deux faces de pinacoïdes (R. Weil).



Diborate de Cœsium

Fig. 24

Déshydratation. — La déshydratation commence à 65°. La courbe (figure 24), montre un petit palier à la température de 165° correspondant à la fin du dégagement de trois molécules d'eau; ensuite le départ recommence et s'achève vers

400°. D'après l'allure de la courbe on peut admettre l'existence d'un composé répondant à la formule $2B^2O^3.Cs^2O.2H^2O$.

En laissant cristalliser une solution de diborate de coesium vers 90°, nous avons obtenu des cristaux $2B^2O^3.Cs^2O.2H^2O$ En déshydratant ce sel, on obtient une courbe analogue à la deuxième branche de la courbe de la figure 24 qui est relative au composé $2B^2O^3.Cs^2O.2H^2O$. Le départ a bien lieu vers 170°. On est donc en présence de l'hydrate à $2H^2O$.

Ce sel absorbe rapidement de l'eau lorsqu'on l'abandonne pendant quelques instants à l'air libre; on obtient l'hydrate à $5H^2O$ ou un mélange des deux hydrates.

§ 6. *Pentaborate de rubidium* $5B^2O^3.Rb^2O.8H^2O$. C'est une phase solide du système H^2O-B^2O^3-Rb^2O. Il a déjà été préparé par Rosenheim et Leyser qui lui ont attribué la formule : $5B^2O^3.Rb^2O.10H^2O$.

L'analyse, ainsi que l'étude de la déshydratation nous ont montré que l'on a bien affaire au composé $5B^2O^3.Rb^2O.8H^2O$.

Analyse

	L. Andrès			Rosenheim et Leyser
B^2O^3	4,98	4,97	4,98	4,96
Rb^2O	1,00	1,00	1,00	1,00
H^2O	7,95	8,08	7,99	9,83

Le pentaborate de rubidium cristallise dans le système orthorhombique; il est isomorphe avec le pentaborate de potassium (R. Weil), qui est bien connu et répond à la formule similaire $5B^2O^3.K^2O.8H^2O$.

Nous verrons plus loin que l'étude du système binaire eau-pentaborate de rubidium ne nous montre pas l'existence de l'hydrate à $10H^2O$ de Rosenheim et Leyser. Nous admettrons une erreur de ces auteurs.

La solubilité à 18° de ce sel est de 3,34 gr. dans 100 gr. d'eau.

La déshydratation sera traitée dans la deuxième partie de ce chapitre en même temps que celle des autres pentaborates.

§ 7. *Pentaborate de coesium* $5B^2O^3.Cs^2O.8H^2O$. C'est une phase solide du système ternaire H^2O—B^2O^3—Cs^2O. Il n'a

pas été préparé avant nous. C'est cependant le pentaborate alcalin qui se forme le plus volontiers. Son domaine est bien plus grand que celui du sel correspondant de rubidium ou de potassium, et sa solubilité est plus faible. Les cristaux que l'on obtient sont toujours très petits; en faisant cristalliser lentement vers 50° une solution aqueuse, on obtient péniblement des cristaux ayant au plus un millimètre de dimension.

Comme les pentaborates de rubidium et de potassium, il cristallise dans le système orthorhombique (R. Weil).

Analyses

B^2O^3	4,87	4,90	4,93
Cs^2O	1,00	1,00	1,00
H^2O	8,10	7,95	7,98

La solubilité dans l'eau à 18° est de 3,00 gr. de sel hydraté dans 100 gr. d'eau.

La déshydratation sera étudiée à la fin du chapitre.

DEUXIEME PARTIE

Pentaborates alcalins

On ne trouve dans la littérature scientifique que bien peu de travaux sur les systèmes binaires: eau — borates alcalins. Seuls les borates de sodium et d'ammonium semblent bien étudiés.

L'étude de la déshydratation des borates alcalins a incité quelques auteurs (Reischle (13), A. Rosenheim et Leyser) (12) à admettre l'existence d'hydrates définis à $2H^2O$ pour les penta, di et monoborates. Ces auteurs appellent d'ailleurs cette eau « eau de constitution », parce qu'elle leur semble plus solidement fixée à la molécule. Nous avons essayé de voir s'il est possible de caractériser de telles espèces chimiques dans le cas des pentaborates alcalins.

Mesures de solubilité

§ 1. Nous avons utilisé deux méthodes pour déterminer la solubilité des borates.

1°) *Méthode de dissolution.* — Cette méthode, étudiée par M. Cornec, nous a donné des résultats assez satisfaisants. On ajoute de l'eau au sel à étudier jusqu'au moment où tout est dissous. Connaissant le poids du sel et la quantité d'eau nécessaire pour la dissolution, on en déduit la solubilité.

Ce mode opératoire est avantageux quand il s'agit de sels qu'on ne possède qu'en très petite quantité (borates de rubidium et de coesium). Le sel simplement dissous dans l'eau est facilement récupéré en totalité après la mesure.

Nous avons utilisé un montage qui rend la manipulation simple:

Un tube de verre de 20 cm^3, muni d'un bouchon rodé, contient le sel à étudier. Le sel doit être très finement broyé. On agite mécaniquement avec un thermomètre gradué au 1/5 de degré permettant en cas de besoin de contrôler la température. L'agitation, énergique, est obtenue par l'action d'un excentrique sur une corde souple fixée au thermomètre-agitateur. Une burette, graduée en 1/20 de cm^3 (ce qui permet d'apprécier le $\frac{1}{100}$ de cm^3) contient l'eau que l'on ajoute progressivement au sel.

L'éprouvette est fixée dans un vase cylindrique rempli d'eau maintenue à une température constante. Le vase thermostat joue le rôle d'une loupe. Une forte lampe électrique, masquée de la vue directe de l'observateur, éclaire latéralement le tube.

On peut saisir le moment où quelques petits cristaux seulement sont encore en présence de la solution. A ce moment on note la quantité d'eau ajoutée. On ajoute une fraction de goutte d'eau et on attend quelques minutes. Si tout est dissout, on admet le chiffre précédemment noté; sinon on continue à ajouter de l'eau.

Le volume d'eau ajouté est déterminé à $\frac{3}{100}$ de cm^3 près sur un volume en général supérieur à 5 cm^3, soit une erreur de $0{,}5.10^{-2}$. L'incertitude de la fin de l'opération joue sur un peu plus de $^1/_{20}$ de cm^3, soit $1{,}5.10^{-2}$. La masse du sel est connue à 2.10^{-3}. La précision est donc en général de 2 à 2,5 %.

Pour des températures supérieures à 35°, afin d'éviter l'erreur causée par l'évaporation de l'eau durant l'opération, on bouche le tube à essai dès que la mesure est terminée et on pèse. C'est le résultat calculé d'après le poids de l'eau et non sur le volume lu à la burette que l'on adoptera.

La différence entre le poids et le volume reste négligeable jusque vers 45°.

Vers 60° la différence est d'environ 3 %. Nous n'avons d'ailleurs plus utilisé la méthode au-dessus de cette dernière température.

Exemple d'une détermination:
Température: 18°
Sel $5B^2O^3.Cs^2O.8H^2O$ 0,2209 gr.
Cm^3 d'eau nécessaire à la dissolution 7,35 cm^3.

Solubilité dans 100 gr. $H^2O = \frac{0,2209 \times 100}{7,35} = 3,01.$

Erreur maximum: 2 %.

2°) *Méthode par analyse de la solution.* — C'est cette méthode que nous avons utilisée pour déterminer l'équilibre et l'hydrate déposé. Comme thermostat nous avions entre les mains soit un grand cristallisoir contenant une masse d'eau comme dans le cas de l'étude des systèmes ternaires (chapitre II, deuxième partie), soit une jaquette chauffée par la vapeur d'eau sous des pressions réglables à volonté. Là encore nous avons travaillé sur des petites quantités de solution; la pipette, déjà décrite dans la deuxième partie du deuxième chapitre, nous a rendu d'excellents services. La solution prélevée est pesée puis analysée. L'erreur maximum portant sur l'analyse est dans la majorité de ces inférieure à un pour cent.

Généralités sur les borates

§ 2. Les formules développees n'ont de raison d'être qu'en tant qu'elles permettent de représenter de façon simple et commode les réactions des corps. On a depuis longtemps proposé des formules développées pour les polyborates, mais ces formules sont en général caractérisées par des chaînes cyclisées ou par des atomes de bore, tétra ou pentavalents (voir à ce sujet Le Chatelier (19), Benedikt (20), Zulkowsky (21), Boesecken (22), Hermans (23).

Il nous semble plus simple d'imaginer l'existence d'acides répondant aux formules suivantes que l'on admettra dériver de l'acide borique BO^3H^3 par élimination d'eau

1°) $O = B - OH$

2°) $O = B - O - \underset{\displaystyle OH}{B} - O - B = O$

3°) $O = B - O - \underset{\displaystyle OH}{B} - O - \underset{\displaystyle OH}{B} - O - B = O$

4°) $O = B - O - \underset{\displaystyle OH}{B} - O - \underset{\displaystyle OH}{B} - O - \underset{\displaystyle OH}{B} - O - B = O$

Le bore est partout trivalent comme il semble bien l'être dans l'acide borique $B(OH)^3$ et son chlorure d'acide BCl^3. Ces formules sont certainement les plus simples que l'on puisse imaginer et nous nous étonnons de ne pas les voir signalées dans la littérature scientifique, de préférence à des schémas plus compliqués.

La filiation des formules développées 1, 2, 3 et 4 est bien continue; arrêtons-nous à la chaîne en B^5: on peut alors écrire la plupart des borates de sodium signalés

Avec 1° $B^2O^3.Na^2O$

2° $3B^2O^3.Na^2O$

3° $2B^2O^3.Na^2O$ et $4B^2O^3.Na^2O.H^2O$

3° $5B^2O^3.3Na^2O$, $5B^2O^3.2Na^2O.H^2O$ et $5B^2O^3.Na^2O.2H^2O$

Le sel 1°) est bien connu; c'est le monoborate de sodium.

Le sel 2°) est le triborate de sodium. Nous avons au chapitre premier, § 11 confirmé son existence.

Le sel neutre 3°) est le diborate (borax). Le sel acide peut correspondre au tétraborate signalé par Le Chatelier. On connaît d'ailleurs un sel d'ammonium $4B^2O^3.(NH^4)^2O.6H^2O$; c'est à 80° une phase solide du système ternaire H^2O-B^2O^3-$(NH^4)^2O$ (Sborgi et Ferri) (9).

Le sel neutre 4°) est le borate que nous avons signalé comme pouvant se former en milieu alcoolique. Les sels acides seront d'abord le composé isolé par Auger (16) $B^5O^9Na^2H$ puis le pentaborate de sodium $5B^2O^3.Na^2O.10H^2O$. A l'exception des borates basiques $B^2O^3.3Na^2O$ et $B^2O^3.2Na^2O.H^2O$, dérivant de l'acide orthoborique $B^2O^3.3H^2O$ ou BO^3H^3, *ce sont là tous les borates qui sont établis avec certitude.*

Nous n'accorderons pas à ce système de formules développées une grande signification. Cependant il nous incite à considérer la formule d'un pentaborate comme devant s'écrire:

$$5B^2O^3.M^2O.2H^2O$$

Auger a de même proposé l'acide de formule: $B^5O^9H^3$ $(5B^2O^3.3H^2O)$ qui correspond aux sels qu'il a isolés: $B^5O^9M^2H$. Rosenheim et Leyser ont constatés de leur côté, qu'en déshydratant les pentaborates de potassium $5B^2O^3.K^2O.8H^2O$ il est difficile de faire partir les deux dernières molécules d'eau ; ils concluent qu'elles appartiennent à la molécule $5B^2O^3.K^2O.2H^2O$.

On peut espérer, dans ces conditions l'obtention d'espèces chimiques répondant à la formule générale $5B^2O^3.M^2O.2H^2O$. C'est ce que nous avons recherché; nous nous sommes d'abord adressé à l'étude de la déshydratation.

Déshydratation des pentaborates alcalins

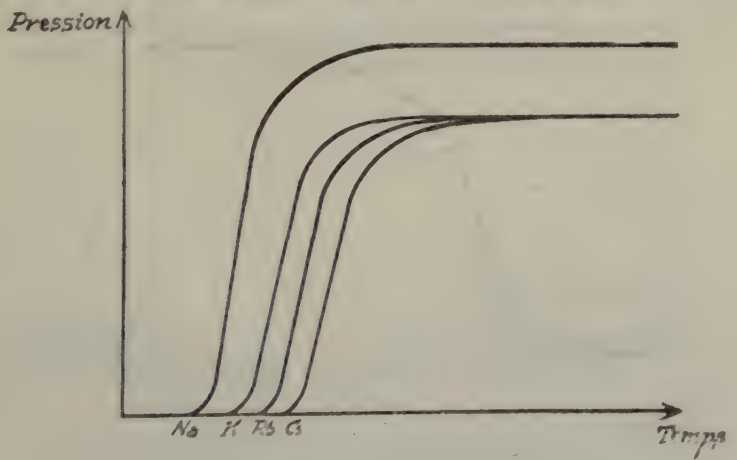
§ 3. M. Winterer a bien voulu déshydrater les 4 pentaborates suivants que nous avons préparés.

$5B^2O^3.Cs^2O.8H^2O$
$5B^2O^3.Rb^2O.8H^2O$
$5B^2O^3.K^2O.8H^2O$
$5B^2O^3.Na^2O.10H^2O$

1° *Pentaborate de coesium.* — La déshydratation dans le vide commence vers 140°; le produit est totalement déshydraté à 320°. La courbe obtenue (figure 25) est bien continue. La décomposition est rapide jusqu'à une perte d'environ 90 % de l'eau totale. Le départ devient ensuite plus pénible.

2° *Pentaborate de rubidium.* — Dans le vide la décomposition commence vers 135°. La courbe a tout à fait la même allure que dans le cas précédent. A 400° environ, la déshydratation est terminée.

3° *Pentaborate de potassium.* — La déshydratation commence vers 130° et s'achève vers 350°. La courbe est analogue à celle obtenue dans les deux cas précédents (fig. 25).



Pentaborates alcalins

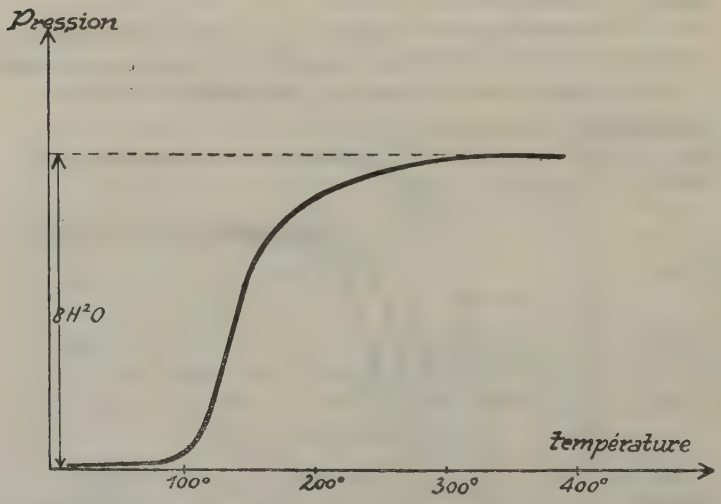
Fig. 25

4° *Pentaborate de sodium.* — Vers 110° le produit commence à perdre rapidement de l'eau. Après le départ d'environ 80 % de l'eau fixée à la molécule, la déshydratation devient plus pénible. L'allure de la courbe est analogue à celles obtenues avec les pentaborates de potassium, rubidium, et coesium; seule la quantité d'eau est différente.

Pour bien mettre en évidence l'analogie de ces courbes de déshydratation, nous les avons réunies sur un seul graphique (fig. 25).

M. R. Lauffenburger à déshydraté le pentaborate de potassium dans un appareil analogue à celui employé par M. Winterer. L'enregistrement est fait avec un galvanomètre double « Le Chatelier-Saladin »; un des galvanomètres est relié au circuit électrique du manomètre, l'autre est relié au couple thermo-électrique. On obtient directement ainsi une courbe de la pression en fonction de la température. La vitesse d'échauffement du produit est à peu de chose près, constante.

La courbe de déshydratation en fonction de la température est comme on le voit analogue à celle obtenue par M. Winterer en fonction du temps (fig. 26).



Pentaborate de Potassium

Fig. 26

La déshydratation dans le vide des pentaborates ne met donc pas en évidence l'existence d'un hydrate à $2H^2O$. Ce qu'il est possible de conclure c'est que la fin du départ de l'eau est lent et pénible. Mais la méthode ne donne pas la série complète des hydrates susceptibles d'exister, car il faut que l'hydrate intermédiaire soit stable dans un assez grand domaine de température pour qu'il puisse se manifester au cours de la déshydratation rapide.

Nous avons entrepris l'étude de la déshydratation en recherchant cette fois l'équilibre. A cet effet, nous avons maintenu entre deux pesées le pentaborate de potassium à des températures constantes dans un courant d'azote saturé d'humidité à la température de +18°.

Nous sommes partis du pentaborate de potassium à $8H^2O$ en cristaux très fins disposés en couche mince dans un pèse filtre comportant un bouchon de verre bien rodé destiné à obturer le vase pendant le pesée; celle-ci donne par différence la quantité d'eau perdue par le sel.

Nous sommes partis aussi de pentaborate préalablement déshydraté jusqu'à la composition $5B^2O^3.K^2O.2H^2O$.

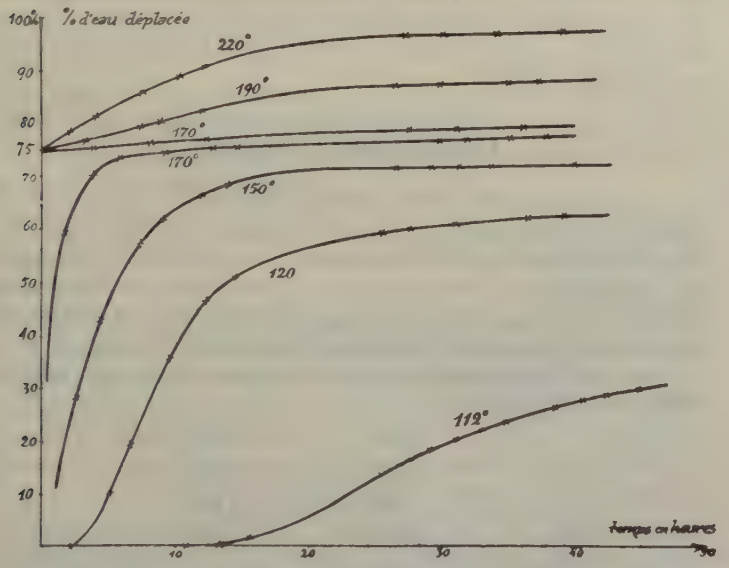


Fig. 27

Les courbes de la figure 27 représentent la déshydratation en fonction du temps à différentes températures. Le départ, après une période d'induction très longue se produit vers 110°. Après une perte de 70 à 72 % de l'eau totale, la déshydratation s'interrompt quand on opère à la température de 150°; à 170° on dépasse 75 %. A des températures plus élevées, la déshydratation progresse très lentement et semble toujours s'arrêter vers des valeurs comprises entre 80 et 100 %. Pour obtenir le produit anhydre il faut chauffer vers 250 degrés.

Il est difficile de conclure avec certitude à l'existence d'un hydrate à $2H^2O$. Cependant le départ de l'eau devient très pénible lorsqu'on a atteint la composition $5B^2O^3.K^2O.2H^2O$.

Si nous admettons l'existence de l'hydrate défini à $2H^2O$, nous dirons que son domaine de température sous la pression de vapeur d'eau de 15 mm. de mercure est compris entre 110 et 160°.

Le pentaborate de sodium $5B^2O^3.Na^2O.10H^2O$ étudié d'une façon analogue se déshydrate à partir de 80°; à 115° il perd rapidement 80 % de son eau de cristallisation; la déshydratation ne va pas plus loin. A 130° on dépasse péniblement 80 %, il il faut atteindre 180° si l'on veut parvenir à l'état anhydre. Ici encore on peut admettre à la rigueur l'existence de l'hydrate à $2H^2O$.

Pentaborates anhydres

§ 4. Dans le premier chapitre nous avons vu que les pentaborates de potassium, rubidium, coesium et lithium se forment par l'action de l'acide borique sur les chlorures et nitrates correspondants. Nous avons particulièrement étudié la préparation du pentaborate de potassium par ce procédé, et nous avons déterminé le degré d'hydratation de ce sel.

Analyse du pentaborate de potassium obtenu aux températures de 250 et 500°.

	250°	500°
B^2O^3	4,98	4,97
K^2O	1,00	1,00
H^2O	0,52	0,24

Le pentaborate de potassium peut prendre naissance à des températures allant jusqu'à 600°. Il est naturel de penser que le produit formé est anhydre malgré la présence de

vapeur d'eau sous une pression de une atmosphère. La faible teneur en eau que donne l'analyse peut provenir d'une réhydratation qui se produit pendant le refroidissement de la substance. On voit cependant que même à 250° ce n'est pas l'hydrate à $2H^2O$ qui se forme, mais plutôt le sel anhydre.

Dans le deuxième chapitre, l'étude de la formation des borates en milieu alcoolique nous a montré que l'on obtient le pentaborate de coesium en mélangeant des solutions alcooliques d'acide borique et de coesine. L'analyse du pentaborate de coesium indique que l'on est en présence de sels formés de 99,8 à 99,5 % de pentaborate anhydre. La différence est imputable a de l'eau mère ou aux erreurs d'analyse. On voit donc que l'on est en présence du sel anhydre.

Réhydratation. — Les pentaborates anhydres s'hydratent facilement à l'air humide. Avec le sel de potassium préparé par déshydratation du composé $5B^2O^3.K^2O.8H^2O$, on obtient au bout de huit jours le même état d'hydratation; on ne va pas plus loin. Le composé ainsi obtenu a les mêmes propriétés que le pentaborate de potassium qui cristallise à partir de sa solution aqueuse.

M. R. Weil a constaté par examen au microscope polarisant que le produit obtenu par déshydratation complète est cristallin.

Jusqu'à présent on ne connaissait le pentaborate de potassium qu'en édifice cristallin comportant 8 molécules d'eau et aucun fait expérimental ne permettait de conclure à l'existence du sel à l'état anhydre.

On est finalement amené à conclure que le *pentaborate de potassium existe à l'état anhydre en tant qu'espèce chimique définie.*

Avec le pentaborate de sodium cependant, la réhydratation va plus loin, et aucun arrêt ne se manifeste à la composition $5B^2O^3.Na^2O.10H^2O$ qui correspond au pentaborate de sodium obtenu en solution aqueuse. Il semble que le pentaborate de sodium se soit dissocié au cours de la déshydratation en anhydride borique et en un borate plus basique. On peut donc admettre que l'action de la chaleur a pour effet de détruire le pentaborate de sodium. D'ailleurs nous avons vu au chapitre premier § 11, que l'acide borique agissant sur le nitrate de sodium donne le triborate.

Le chlorure de sodium stabilise cependant le pentaborate en donnant naissance à un sel double, le chloroborate $(5B^2O^3.Na^2O)^2.ClNa$, qui se détruit déjà à 150°. (Chap. I, § 12).

Systèmes binaires

Eau — pentaborates.

§ 5. Nous avons entrepris l'étude des systèmes binaires eau-pentaborates alcalins de la température de l'eutectique jusqu'à la température d'ébullition de la solution saturée.

L'eutectique est déterminé par analyse thermique; à cet effet on dispose une éprouvette contenant la solution saturée à 0° et un peu de sel solide dans un vase de Dewar. La cuvette du termomètre qui plonge dans la substance est protégée par une gaîne en verre mince remplie de mercure. L'éprouvette est préalablement refroidie jusqu'à —10°. On dresse la courbe de réchauffement.

On obtient dans ces conditions un palier très faiblement incliné qui s'étend sur une durée de 100 minutes environ. Comme température de l'eutectique, nous prenons la température du milieu du palier. L'erreur absolue est de l'ordre de 0,01°.

Les points d'ébullition des solutions saturées sont déterminés en observant les bulles de vapeur qui se forment en laissant frotter l'agitateur contre la paroi de verre du tube. On fait baisser très lentement la température du thermostat. A un moment donné, les bulles cessent assez brusquement d'apparaître — on adopte alors la température précédemment notée. L'erreur absolue est de 0,04 à 0.05°. Le point d'ébullition ainsi déterminé est ensuite ramené à la pression normale (760 mm.).

Nous indiquerons dans les tableaux qui suivent la solubilité en grammes de substance anhydre dans 100 gr. d'eau. bilité en grammes de substance anhydre dans 100 gr. de solution.

Solubilité du pentaborate de potassium

température		% sel anhydre
Eutectique	—0,53°	1,54
	0°	1,56
	5°	1,77
	18°	2,66
	30°	3,8
	45°	5,72
	57,6°	8,45
	62,8°	9,85
	69°	11,5
	75°	13,22
	76,65°	13,62
	82,3°	15,5
	87,15°	17.02
	89,8°	18,0
	94,8°	19,85
	100°	22,3
	101,65°	23,0
	102,2°	23,4

Ebullition de la solution saturée (P=760 mm.) 102,32°

Solubilité du pentaborate de rubidium

température		% sel anhydre
Eutectique	—0,43°	1,57
	+0,2°	1,58
	5°	1,72
	13,4°	2,21
	18°	2,57
	30°	3,58
	45°	5,75
	60°	8,69
	70,4°	11,5
	82,4°	15,2
	88,15°	17,75
	102°	23,75

Ebullition de la solution saturée (P=760 mm.), 102,17°

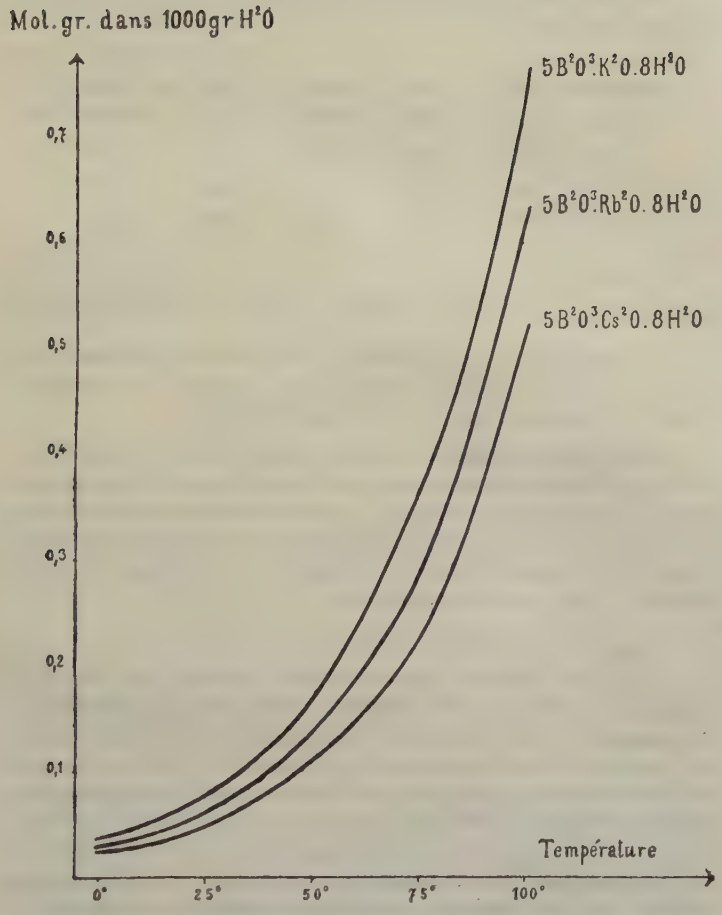
Solubilité du pentaborate de coesium

température	% sel anhydre
Eutectique —0,36°	1,59
+5°	1,68
18°	2,33
30°	3,52
45°	5,57
60°	8,31
75°	12,0
80°	13,8
89,4°	17,85
93°	19,5
93,6°	19,75
95°	20,4
99,1°	22,3
99,5°	22,6
101,65°	23,45
Ebullition de la solution saturée (P=760 mm.), 102,00°	

De nombreuses analyses du « reste » à différentes températures ont montré que pour ces trois systèmes binaires la phase solide est toujours bien le composé $5B^2O^3.M^2O.8H^2O$.

L'analyse du «reste» est faite en séparant aussi bien que possible la phase solide de la phase solution. On utilise à cet effet un petit entonnoir « Buchner ». On filtre par le vide en comprimant bien le produit. L'appareil de filtration est disposé dans une enceinte à la même température que celle de l'équilibre.

Pour bien montrer l'analogie des trois courbes de solubilité nous les avons dressées sur un seul graphique. En ordonnée est porté le nombre de molécules grammes de sel à l'état hydraté dissous dans 1000 gr. d'eau, en abcisse la température. (Fig. 28).



Solubilité des pentaborates de potassium, de rubidium et de coesium.

Fig. 28

Les solubilités des pentaborates de coesium, rubidium et potassium sont assez voisines. Les pentaborates d'ammonium et de sodium sont plus solubles. A titre de comparaison, nous avons entrepris quelques déterminations de solubilité des pentaborates d'ammonium et de sodium.

Le tableau suivant se rapporte au sel hydraté dissous dans 100 gr. d'eau.

Température	Cs	Rb	K	NH^4	Na
5°	2,11	2,23	2,40	6,5	9,7
20°	3,2	3,5	3,8	9,6	17,2
30°	4,5	4,75	5,3	13,1	23,15
45°	7,35	7,85	8,2	19,65	38,65

Essais pour compléter le système binaire H^2O—$5B^2O^3.K^2O$

Le pentaborate de potassium anhydre constituant une espèce chimique définie, nous avons cherché à compléter l'étude du système binaire H^2O—$5B^2O^3.K^2O$.

La région du système binaire comprise entre l'eutectique glace — sel et la température de l'ébullition de la solution saturée à la pression normale, vient d'être traitée. Son étude n'a offert aucune difficulté. Mais pour les températures supérieures à la température d'ébullition la détermination de la solubilité d'un sel devient délicate.

Nous avons employé la méthode suivante:

Le sel est mis avec une certaine quantité d'eau en tube scellé. On chauffe le tube disposé verticalement pendant un ou deux jours à température constante. De temps en temps on sort le tube: le refroidissement de la phase gazeuse amène une ébullition énergique de la solution et par conséquent une agitation. Puis on renverse le tube. La partie solide: le «reste» colle aux parois de verre et ne bouge pas de place; on sépare ainsi la solution qui se rassemble au bas du tube. On laisse égoutter pendant quelques heures à température constante.

On refroidit ensuite brusquement le milieu du tube. L'eau de la phase vapeur vient se condenser sur la paroi médiane du tube. On coupe les deux extrémités contenant reste et solution, on pèse et on analyse.

Cette méthode est cependant peu précise. En effet, la température n'est constante qu'à $\pm$ 3° près et de plus on n'est pas bien sûr d'avoir atteint l'équilibre. Nous avons cependant tout lieu de croire que nous nous sommes suffisamment rapproché de l'équilibre pour que l'écart puisse se confondre avec les erreurs de mesures qui ne sont pas négligeables. Par

exemple de l'eau peut se condenser sur le reste ou sur la solution et fausser les résultats; un peu de solution adhère encore au reste, etc...

Nous avons ainsi pu étudier ce système jusqu'à la température de 400°. A cette température le verre est déjà fortement attaqué. Les résultats sont portés sur la figure 29.

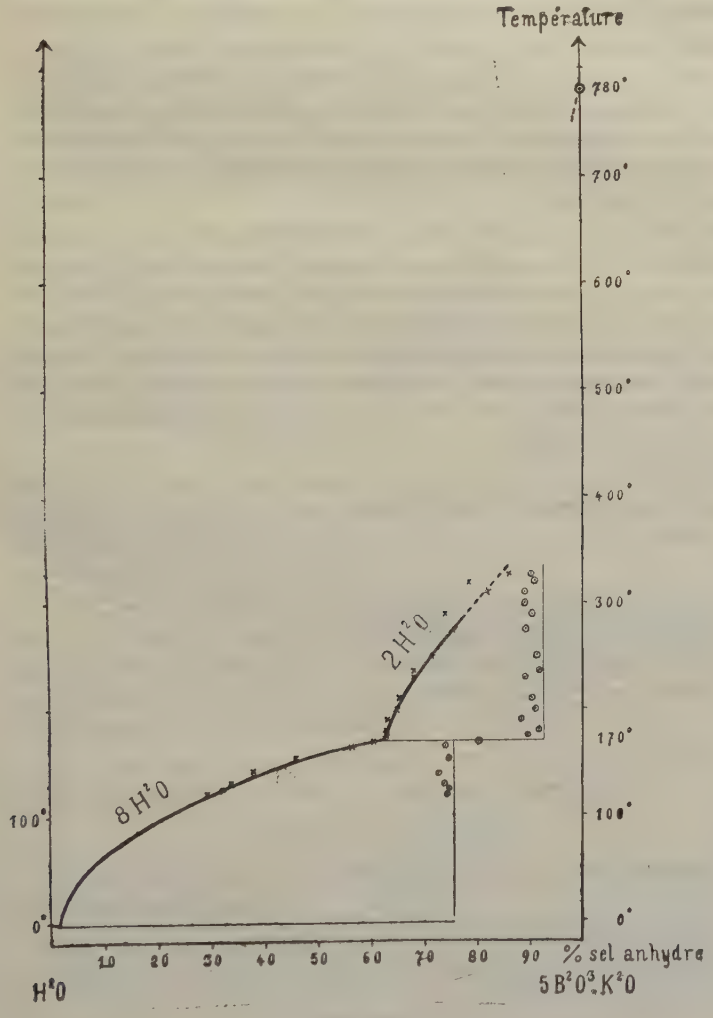


Fig. 29

A 170° le sel $5B^2O^3.K^2O.8H^2O$ est en équilibre avec l'hydrate inférieur $5B^2O^3.K^2O.2H^2O$, dont l'existence est ainsi confirmée.

Le point de transformation du sel $5B^2O^3.K^2O.2H^2O$ en sel anhydre n'a pas pu être établi avec certitude.

L'enregistrement de la courbe d'échauffement et de refroidissement du pentaborate de potassium déshydraté, montre un palier très net à 780°. Le composé fond à cette température.

L'existence d'un point de fusion bien défini, déterminé par analyse thermique, souligne le fait que le pentaborate anhydre $5B^2O^3.K^2O$ constitue bien une espèce chimique et montre qu'il est cristallin comme l'indiquaient déjà les propriétés optiques.

L'existence de l'hydrate $5B^2O^3.M^2O.2H^2O$ est probable pour tous les pentaborates alcalins. Ce fait cadre avec la formule d'Auger $B^5O^9KH^2$ ($B^5O^9H^3$) et notre formule développée (*). Cependant le sel anhydre existe bien pour le potassium et le coesium, probablement aussi pour le rubidium. La formule développée paraît en défaut; elle ne permet d'interpréter les faits qu'en admettant une cyclisation obtenue par deshydratation interne.

---

*) Voir chap. III, 2e partie, § 2.

CONCLUSIONS

I. — Au cours de ce travail, nous avons pu mettre en évidence les faits suivants :

1°) L'acide borique dans un courant de vapeur d'eau déplace l'acide chlorhydrique des chlorures et l'acide nitrique des nitrates alcalins. La réaction commence un peu en dessous de 110°.

C'est l'acide métaborique qui paraît intervenir dans cette réaction.

La réaction se poursuit facilement vers 120° ou 140° et donne naissance à un borate bien défini : le pentaborate $5B^2O^3.M^2O$ dans la majorité des cas.

2°) La réaction de l'acide borique avec les chlorures et nitrates alcalins constitue une méthode qui permet de mettre en évidence l'existence des borates les plus acides stables dans les conditions de l'expérience.

3°) Avec le nitrate de sodium on obtient un triborate $3B^2O^3.Na^2O$ très stable jusque vers 200°. Ce corps a déjà été signalé par Ponomareff dans l'étude de la fusion des mélanges $2B^2O^3.Na^2O$—B^2O^3. Notre travail confirme donc l'existence de ce borate.

4°) Avec le chlorure de sodium on obtient un pentaborate, mais tout le chlorure ne peut être détruit si ce n'est en prolongeant l'expérience. Le chlorure de sodium stabilise le pentaborate de sodium en donnant naissance à un chloroborate, de formule probable $(5B^2O^3.Na^2O)^2.ClNa$.

5°) Les chlorures et nitrates de lithium et de potassium donnent naissance aux pentaborates correspondants.

$$5B^2O^3.Li^2O \text{ et } 5B^2O^3.K^2O$$

Avec les chlorures de rubidium et de cœsium on obtient aussi les pentaborates.

6°) Les borates riches en anhydride borique sont détruits par la vapeur d'eau à des températures plus ou moins élevées,

avec perte d'acide borique et formation de borate plus basique. Le monoborate $B^2O^3.M^2O$ semble être le terme de la décomposition.

Le pentaborate de potassium se décompose assez rapidement à 600°. Cette décomposition semble commencer aux environs de 200°. Le pentaborate de lithium par contre se détruit déjà vers 150°. Quant au pentaborate de sodium il ne semble pas être stable au-dessus de 100° si ce n'est à l'état de sel double: le chloroborate déjà signalé.

7°) En ajoutant une solution alcoolique d'acide borique à la solution alcoolique d'une base alcaline, on obtient un précipité qui n'est bien défini que dans deux cas: le monoborate de lithium et le pentaborate de coesium.

Dans les autres cas, le précipité est gélatineux et de nombreux traitements successifs à l'alcool absolu finissent par donner des produits de composition fixe répondant aux formules suivantes:

$2B^2O^3.K^2O$
$2B^2O^3.Rb^2O$
$1{,}65\ B^2O^3.Na^2O$

Il semble que ce dernier borate puisse s'écrire $5B^2O^3.3Na^2O$. C'est le sel neutre d'un acide signalé par Auger: $B^5O^9H^3$; le pentaborate de sodium $5B^2O^3.Na^2O.10H^2O$ en serait le sel le plus acide.

8°) Une isotherme à 18° du système ternaire $H^2O—B^2O^3—Rb^2O$ met en évidence trois borates: un monoborate $B^2O^3.Rb^2O.2{,}5H^2O$ qui n'a pas été préparé avant nous, un diborate $2B^2O^3.Rb^2O.5H^2O$ et un pentaborate $5B^2O^3.Rb^2O.8H^2O$.

Ces deux derniers borates ont déjà été signalés mais avec $6H^2O$ comme eau de cristallisation pour le diborate et $10H^2O$ pour le pentaborate. Un pentaborate de rubidium à $10H^2O$ paraît bien ne pas exister.

9°) Une isotherme à 18° du système ternaire $H^2O—B^2O^3—Cs^2O$ nous a donné trois borates nouveaux qui sont :

le monoborate: $B^2O^3.Cs^2O.7H^2O$
le diborate : $2B^2O^3.Cs^2O.5H^2O$
le pentaborate: $5B^2O^3.Cs^2O.8H^2O$

Le diborate de coesium existe encore à l'état d'hydrate inférieur $2B^2O^3.Cs^2O.2H^2O$.

10°) La règle des phases met en évidence le pentaborate de potassium $5B^2O^3.K^2O.8H^2O$. Ce corps n'est connu jusqu'à présent qu'à l'état hydraté. Rosenheim et Leyser ont cependant entrevu la possibilité d'existence d'un composé

$$5B^2O^3.K^2O.2H^2O$$

Par action de l'acide borique sur le chlorure de potassium nous avons obtenu directement le pentaborate anhydre:

$$5B^2O^3.K^2O$$

qui constitue une espèce chimique bien définie.

Au sein de l'alcool nous avons obtenu aussi le pentaborate anhydre de coesium. Par contre, le pentaborate anhydre de sodium ne paraît pas exister ou tout au moins être stable.

L'étude du système binaire:

$$H^2O—5B^2O^3.K^2O$$

montre à la température de 170° l'existence d'un équilibre entre le sel $5B^2O^3.K^2O.8H^2O$, un hydrate inférieur $5B^2O^3.K^2O.2H^2O$, la solution saturée et la phase gazeuse.

Le pentaborate anhydre $5B^2O^3.K^2O$ est cristallisé; il fond à 780°.

II. — Au cours de ce travail, la solubilité dans l'eau des pentaborates de potassium, de rubidium et de coesium, a été déterminée de la température de l'eutectique glace-sel jusqu'au point d'ébullition de la solution saturée.

BIBLIOGRAPHIE

(1) Tate. — Quart. J. Chem. Soc., 12. 160. 1859.

(2) Warren. — Chem. N. 67, 244, 1893.

(3) Levi et Garavini. — Gazz. 41. I. 756, 1911.

(4) Sborgi et Ferri. — Atti Linc. Mem. 13. 5. 586, 1922.

(5) Rammelsberg. — Pogg. Ann. 49. 460, 1840.

(6) Ponomareff. — J. Rus. Phys. Chem. Soc. 49. 229, 1917.

(7) Le Chatelier. — Bull. Soc. Chim. 21. 35, 1899.

(8) Sborgi Meccacci. — Atti. Linc. Mem. 5. 24. I. 443, 1915.

(9) Sborgi et Ferri. — Atti. Linc. Mem. 5. 13. 570, 1922.

(10) Dugelsky. — Z. Anorg. Chem. 50. 38, 1906.

(11) Reissig. — Ann. Pharm. 127. 33, 1863.

(12) Rosenheim et Leyser — Z. anorg. Chem. 119. 1, 1921.

(13) Reischle. — Z. Anorg. Chem. 4. 173, 1893.

(14) Filsinger. — Arch. Pharm. 208. 211, 1876.

(15) Copaux. — C. R. 127. 756, 1898.

(16) Auger. — C. R. 180. 1602, 1925.

(17) de Schulten. — C. R. 132. 1576, 1901.

(18) Hackspill et Stempfel. — C. R. 8e Congrès Chim. Ind. 151, 1928.

Stempfel. — Thèse Strasbourg, U. 57, 1929.

(19) Le Chatelier. — C. R. 113. 1034, 1891.

(20) Benedikt. — Ber. 7. 700, 1874.

(21) Zulkowsky. — Chem. Ind. 23. 108, 1900.

(22) Boesecken. — Proc. Acad. Amsterdam 26. 97, 1923.

(23) Hermans. — Z. Anorg. Chem. 142. 393, 1925.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

INDUSTRIE DE L'ACIDE PHOSPHORIQUE

Vu et approuvé :
Strasbourg, le 23 avril 1931
Le Doyen,
E. ROTHÉ.

Vu et permis d'imprimer :
Strasbourg, le 24 avril 1931
Le Recteur,
Président du Conseil de l'Université,
Chr. PFISTER.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

INDUSTRIE DE L'ACIDE PHOSPHORIQUE

Vu et approuvé :
Strasbourg, le 23 avril 1851
Le Doyen,
E. ROTHÉ.

Vu et permis d'imprimer :
Strasbourg, le 24 avril 1851
Le Recteur,
Président du Conseil de l'Université,
Chr. PFISTER.